

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-152355

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl.

C23C 22/12

C23C 22/18

C23C 22/83

C23C 28/00

(21)Application number : 2000-235118 (71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 03.08.2000 (72)Inventor : HAMAHARA KYOKO  
NAKAKOJI NAOMASA  
MOCHIZUKI KAZUO

(30)Priority

Priority number : 11263458 Priority date : 17.09.1999 Priority country : JP

(54) SURFACE TREATED STEEL SHEET AND PRODUCING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a surface treated steel sheet having excellent pitting resistance under no coating and after electrodeposition coating, chemical convertibility and press formability without the falling of a film in a chemical conversion treating process on an automotive producing line.

SOLUTION: In this surface treated steel sheet, the surface of a galvanized steel sheet is provided with a zinc phosphate film containing Mg, and moreover, the surface of the zinc phosphate film is provided with a special film containing an orthophosphoric ester compound. Furthermore, in the method for producing the above surface treated steel sheet, a galvanized steel sheet is applied with zinc phosphate treatment by using a zinc phosphate treating solution containing Mg, is thereafter coated with an aqueous solution containing an orthophosphoric ester compound and is dried.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP02001152355A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001152355 A

TITLE: SURFACE TREATED STEEL SHEET AND PRODUCING METHOD  
THEREFOR

PUBN-DATE: June 5, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HAMAHARA, KYOKO	N/A
NAKAKOJI, NAOMASA	N/A
MOCHIZUKI, KAZUO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWASAKI STEEL CORP	N/A

APPL-NO: JP2000235118

APPL-DATE: August 3, 2000

PRIORITY-DATA: 11263458 ( September 17, 1999)

INT-CL (IPC): C23C022/12, C23C022/18 , C23C022/83 , C23C028/00

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a surface treated steel sheet having excellent pitting resistance under no coating and after electrodeposition coating, chemical convertibility and press formability without the falling of a film in a chemical conversion treating process on an automotive producing line.

**SOLUTION:** In this surface treated steel sheet, the surface of a galvanized steel sheet is provided with a zinc phosphate film containing Mg, and moreover, the surface of the zinc phosphate film is provided with a special film containing an orthophosphoric ester compound. Furthermore, in the method for producing the above surface treated steel sheet, a galvanized steel sheet is applied with zinc phosphate treatment by using a zinc phosphate treating solution containing Mg, is thereafter coated with an aqueous solution containing an orthophosphoric ester compound and is dried.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The surface treated steel sheet characterized by having the phosphoric-acid zinc system coat which contains Mg on the front face of a zinc system plating steel plate, and having further the special coat which contains an orthophosphoric acid ester compound at the front face of this phosphoric-acid zinc system coat.

[Claim 2] Said phosphoric-acid zinc system coat is a surface treated steel sheet according to claim 1 which also contains nickel and Mn in addition to Mg.

[Claim 3] Said phosphoric-acid zinc system coat is 0.5 to Mg:10.0 mass %, and nickel:0.1 -2.0. Mass % and Mn:0.5 -8.0 Mass % is contained and the content of Mn and nickel is following (1). Surface treated steel sheet according to claim 2 with which are satisfied of relational expression.

Account [nickel]  $\times 7.6-10.9 \leq [\text{Mn}] \leq [\text{nickel}] \times 11.4$  ----- (1) However, [Mn] is Mn mass % and [nickel] is nickel mass %.

[Claim 4] In said phosphoric-acid zinc system coat, it is Mg:2.0 -7.0. Mass % and nickel:0.1 -1.4 Mass % and Mn:0.5 -5.0 Mass % is made to contain and the content of Mn and nickel is following (2). Surface treated steel sheet according to claim 2 with which are satisfied of relational expression.

[Account Mn]  $\leq [\text{nickel}] \times 11.4$  ----- Mn mass % and [nickel of (2), however [Mn]] are nickel mass %s.

[Claim 5] Said phosphoric acid zinc system coat has a granular phosphoric acid zinc crystal, and the magnitude is 2.5. Surface treated steel sheet according to claim 4 which is under mum.

[Claim 6] Said special coat is a surface treated steel sheet given in any 1 term of claims 1-5 which contain Mg further.

[Claim 7] The manufacture approach of the surface treated steel sheet characterized by making it apply and dry the water solution containing an orthophosphoric acid ester compound after performing phosphoric-acid zinc system processing to a zinc system plating steel plate using the phosphoric-acid zinc system processing liquid containing Mg.

[Claim 8] The supply source of the orthophosphoric acid ester in said water solution is the manufacture approach of the surface treated steel sheet according to claim 7 which is one sort of triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, hexose phosphate, phlyphosphate, phytic acid, and an inosine-phosphoric acid, or two sorts or more.

[Claim 9] Said water solution is the manufacture approach of the surface treated steel sheet according to claim 7 or 8 which contains Mg ion further.

[Claim 10] It is the manufacture approach of a surface treated steel sheet of Mg ion concentration in said water solution being 2 - 30 g/L, and having indicated the concentration of an orthophosphoric acid ester compound to claim 9 which is 5 - 500 g/L.

[Claim 11] The supply source of Mg ion in said water solution is the manufacture approach of the surface treated steel sheet indicated to claim 9 which is one sort of a magnesium hydroxide, a magnesium oxide, a magnesium nitrate, a magnesium silicate, boric-acid magnesium, phosphoric-acid hydrogen magnesium, and phosphoric-acid 3 magnesium, or two sorts or more, or 10.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the surface treated steel sheet which was excellent in the hole-proof vacancy nature after the surface treated steel sheet mainly offered as a steel plate for automobile car bodies especially no painting, and electrodeposition coating, and a chemical conversion nature list at press-forming nature, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The steel plate which galvanized the zinc system is widely used, in order for the car-body reinforcement of an automobile to prevent falling by the activity under prolonged corrosive environment, and in our country, the zinc-nickel alloy plating steel plate and zinc-iron alloy plating steel plate which are mainly zinc alloy plating are used.

[0003] These zinc system alloy plating has a trouble on the production which shows high corrosion resistance to the degree by alloying of what can be given to a steel plate by making zinc, nickel, and Fe alloy.

[0004] Although a zinc-nickel alloy plating steel plate is manufactured by electroplating, it has the trouble of cost having to become high since nickel is expensive, and nickel content being controlled in the very narrow range (usually 12\*\*1 mass %), and being hard to manufacture.

[0005] Although a zinc-iron alloy plating steel plate can be manufactured by either approach of electroplating and a hot-dipping method, generally it is manufactured by the hot-dipping method in many cases.

[0006] the alloy control which controls the iron content in a galvanization layer in the very narrow range like [ when manufacturing a zinc-iron alloy plating steel plate with electroplating ] the zinc-nickel alloy plating steel plate mentioned above is difficult -- in addition, the Fe<sup>2+</sup> ion in plating liquid tends to oxidize, and there is a problem that where of plating becomes unstable by this and cost becomes [ difficulty ] high as a result with manufacture.

[0007] Moreover, although it is necessary to hold to an elevated temperature and to make it alloy a steel plate and zinc in manufacturing a zinc-iron alloy plating steel plate by the hot-dipping method after making the zinc fused on the steel plate front face put, there is a problem that it is difficult to manufacture a uniform alloy-plating layer, and quality is not stabilized under the effect of aluminum under the temperature and time amount for making it alloy, or melting zinc plating bath etc. Furthermore, cost becomes high as these results. As shown above, it has the problem that a zinc system alloy plating is difficult to manufacture, and cost becomes high further.

[0008] Although the galvanized steel sheet which galvanized only zinc on the other hand could manufacture either electroplating or a hot-dipping method by low cost, they were rare. [ of being used for an automobile car body ] This reason is because it is easy to produce the hole vacancy of a steel plate by corrosion and there is an on-the-strength guarantee top problem of a car body, when just the galvanization of \*\*\*\*\* is inadequate, it divides and a galvanized steel sheet is put to the bottom of corrosive environment over a long period of time. Moreover, a lot of zinc was easy to be accumulated in

an electrode at the time of welding, and there was a problem that the problem of shortening a life and press-forming nature of an electrode were inferior.

[0009] By the way, in manufacture of an automobile car body, it welds, after carrying out press working of sheet metal of a steel plate or the plating steel plate, and after performing chemical conversion, electrodeposition coating, and spray painting one by one further, it is used as an automobile car body.

[0010] Moreover, generally in the automobile car body, the part which is the easiest to produce a hole vacancy by corrosion is said to be the lower part of a door. This reason is that there is an inclination for the door lower part to have the structure where the water which trespassed upon that interior through the clearance between apertures etc. tends to collect, and for the speed of advance of corrosion to become quick compared with other parts for Body Manufacturing Division.

[0011] And about chemical conversion and electropainting, since the corrosion prevention effectiveness by spray painting is not expectable by a coating not turning around it since the lower part of a door has the narrow clearance in the spray painting of a surroundings \*\*\*\* thing to which it is carried out after that, the hole-proof vacancy nature after electrodeposition coating becomes important. Moreover, although chemical conversion liquid turns in the bag structured division with the severest corrosive environment also in it, electropainting does not spread but is exposed to corrosive environment as it is. Therefore, the engine performance in the case (painting [ no ]) where it does not electrodeposit, and the engine performance when [ both ] only electropainting is given (after electrodeposition coating) are important for hole-proof vacancy nature.

[0012] Here, the technique which forms the coat containing Mg on a galvanization as an approach of raising the corrosion resistance of a galvanized steel sheet is indicated.

[0013] For example, in JP,1-312081,A, it is 0.1 on an electrogalvanizing layer. Although the surface treatment metallic material in which the phosphate coat containing Mg more than mass % was formed is indicated, the surface treatment metallic material in which the phosphate coat only containing Mg was formed has the actual corrosion of an automobile car body, and an inadequate result about the hole-proof vacancy nature in the combined cycle corrosion test which is well in agreement, although there is depressor effect about rust generating by the salt spray test.

[0014] Moreover, since only Mg is contained in a phosphate coat, although the ingredient which made the phosphate coat which contains Mg 1 to 7% form on an electrolytic zinc system plating layer is indicated by JP,3-107469,A, and there is depressor effect about rust generating by the salt spray test also in this case, the actual corrosion of an automobile car body and a result are inadequate about the hole-proof vacancy nature in the combined cycle corrosion test which is well in agreement.

[0015] furthermore, to JP,7-138764,A On the front face of a zinc content metal plating layer, it is the weight ratio (zinc/\*\*\*\*) 2.504 about zinc and \*\*\*\*. : 1-3.166 : It contains by 1. And they are one or more sorts of metals chosen from iron, cobalt, nickel, calcium, magnesium, and manganese 0.06-9.0 Although the zinc content metal plating steel plate in which the phosphoric-acid zinc compound coat contained with the content of weight % was formed is indicated Although this plating steel plate is excellent about the high-speed press-forming nature at the time of automobile car-body manufacture, it is not taken into consideration about corrosion resistance, and its hole-proof vacancy nature is not enough.

[0016] Although the approach of processing in the water solution containing heavy magnesium phosphate, a condensed phosphate, or a boron compound, and heat-treating by 150 - 500 \*\* is indicated by JP,55-51437,B, and the corrosion resistance in a salt spray test improves by this approach, after electrodeposition coating, since the coating adhesion under a corrosion humid environment is bad to it, corrosion resistance is bad to it, and hole-proof vacancy nature is inadequate for it further again.

[0017] In addition, in JP,4-246193,A, they are a magnesium oxide and a magnesium hydration oxide on a galvanization 10 - 5000 mg/m<sup>2</sup> Although making it adhere is indicated, and the corrosion resistance in a salt spray test improves also by this approach, after electrodeposition coating, the corrosion resistance after painting, since the coating adhesion under a corrosion humid environment is bad is bad, and hole-proof vacancy nature is inadequate.

[0018] Moreover, although the method of contacting the water solution containing 10-10000 ppm of Mg

is indicated, since chemical conversion is performed on the galvanization and the usual Mg salts (a chloride, a sulfate, oxide, etc.) are used for it although paint adhesion is improving to JP,58-130282,A, the hole-proof vacancy nature which is not painted [ after electrodeposition coating and ] is insufficient [ this approach ] for it, after performing chemical conversion to a galvanization.

[0019] In JP,59-130573,A, it is 5-9000 ppm in a total amount about iron ion and magnesium ion after phosphate processing further again. Although the method of making a with a pH of two or more to contain water solution contact is indicated, since phosphate processing is performed on the galvanization and iron ion is included in processing liquid although paint adhesion is improving, this approach of the hole-proof vacancy nature which is not painted [ after electrodeposition coating and ] is insufficient.

[0020] In addition, although the paint pretreating method for adhering and drying the water solution containing oxidization mold inhibitor, such as phosphate, and precipitate mold inhibitor, such as magnesium salt, is indicated by it after making a phosphate coat form in JP,57-177378,A Since the principal components of a phosphate coat are phosphoric-acid iron, phosphoric-acid zinc, phosphoric-acid iron zinc, calcium phosphate, etc. and the water solution made to adhere after that is a simple water solution of phosphate and magnesium salt, the hole-proof vacancy nature which is not painted [ after electrodeposition coating and ] is inadequate.

[0021] Moreover, the approach of applying to zinc or a zinc alloy galvanized steel sheet the water solution which made phosphoric ester, and Mg salt etc. and water soluble resin of a myo inositol contain is indicated by JP,59-29673,B. As substitution of a phosphoric-acid zinc chemical conversion coat currently conventionally performed as a paint substrate, for the purpose of the corrosion-resistant improvement by the storage time until it paints, on the other hand, a coat falls out easily at a cleaning process, and this approach aims at a phosphoric-acid zinc crystal being formed in homogeneity for the application which does not paint, or the application to which chemical conversion is carried out before paint. If this invention is followed, since a coat will fall out at the chemical conversion process of an automobile production process, the corrosion resistance of the part round which electropainting does not spread at a subsequent electrodeposition coating process does not improve at all, but the hole vacancy nature of a actual car body is inadequate. In addition, most press-forming nature which is the troubles of a galvanization is not improved. Moreover, the object more than the phosphoric-acid zinc processing coat of the former [ corrosion resistance / after paint ] and equivalent level was not obtained.

[0022]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention suits advantageously as a rust-proofing steel plate for automobile car bodies, and it is to provide the hole-proof vacancy nature after no outstanding painting and electrodeposition coating, and a chemical conversion nature list with the surface treated steel sheet which has press-forming nature, and its manufacture approach, without the coat later mentioned at the chemical conversion process of an automobile production line falling out.

[0023]

[Means for Solving the Problem] The place which artificers studied wholeheartedly about the technique of solving the trouble in the conventional technique, By carrying out laminating formation of the phosphoric-acid zinc system coat containing Mg, and forming the special coat which contains an orthophosphoric acid ester compound on this phosphoric-acid zinc system coat on the front face of a zinc system plating steel plate A phosphoric-acid zinc system coat did not fall out in the chemical conversion process (phosphate chemical conversion process which is especially acid processing liquid) of an automobile production line, but it found out that the steel plate which was excellent in the hole-proof vacancy nature after no painting and electrodeposition coating and a chemical conversion nature list at press-forming nature was obtained.

[0024] That is, when artificers inquired wholeheartedly, and the zinc system plating steel plate was covered with the phosphoric-acid zinc system coat containing Mg, it was clear and it was, it became clear that the hole-proof vacancy nature after no sufficient painting and electrodeposition coating was obtained.

[0025] Moreover, although it is required at the chemical conversion process of an automobile production line to form the coat excellent in alkali-proof and acid-proof both sides on a zinc system plating steel



plate since it is put to lye at the time of cleaning processing and is put to acid liquid at the time of phosphate chemical conversion. If the phosphoric-acid zinc system coat containing Mg was only formed on the zinc system plating steel plate, the phosphoric-acid zinc system coat containing Mg will fall out, and the hole-proof vacancy nature after no sufficient painting and electrodeposition coating will not be obtained.

[0026] In this invention, like the above-mentioned coat configuration however, by forming said special coat in the front face of said phosphoric-acid zinc system coat. As a result maintained in the condition of having stuck on the zinc system plating steel plate front face, without dropping out also in the chemical conversion process which can prevent omission of said phosphoric-acid zinc system coat, in addition also performs said special coat with an automobile production line. Manufacture of the surface treated steel sheet possessing many above-mentioned engine performance was enabled.

[0027] In addition, by making the special coat containing an orthophosphoric acid ester compound form. Although the phosphoric-acid zinc system coat containing Mg is not certain as a reason which does not drop out at a chemical conversion process. To the crosslinking reaction of orthophosphoric acid ester compounds, and the crosslinking reaction of an orthophosphoric acid ester compound and lower layer Mg content phosphoric-acid zinc system coat, according to in addition, a chelation operation with the metal ion of an orthophosphoric acid ester compound Mg, nickel, Mn, and Zn in a phosphoric-acid zinc system coat etc. -- elution of a divalent metal ion is suppressed, and further, since it excels in adhesion with a substrate, it is imagined as what is depended on the coat excellent in alkali resistance and acid resistance having been formed.

[0028] Furthermore, it found out that the hole-proof vacancy nature after electrodeposition coating improved further by containing nickel and Mn in a phosphoric-acid zinc system coat in addition to Mg.

[0029] Especially, they are Mg in a phosphoric-acid zinc system coat, and nickel. And on attaining rationalization of the content of Mn, and a twist concrete target. In a phosphoric-acid zinc system coat, it is 0.5 to Mg:10.0 mass %, and nickel:0.1 -2.0. Mass % and Mn:0.5 -8.0 Mass % is contained and the content of Mn and nickel is following (1). By satisfying relational expression It found out that the hole-proof vacancy nature after electrodeposition coating improved by leaps and bounds.

[0030]

Account [nickel]  $\times 7.6-10.9 \leq [\text{Mn}] \leq [\text{nickel}] \times 11.4$  ----- (1) However, [Mn] is Mn mass % and [nickel] is nickel mass %.

[0031] Moreover, the thing for which artificers limit further the content of Mg, nickel, and Mn in a phosphoric acid zinc system coat to the specific narrow range among the above-mentioned configurations, That is, it is Mg:2.0 -7.0 in said phosphoric-acid zinc system coat. Mass %, nickel: 0.1 - 1.4 Mass % and Mn:0.5 -5.0 Mass % is contained and the content of Mn and nickel is following (2). By setting up so that relational expression may be satisfied, that the both sides of hole-proof vacancy nature and press-forming nature improve also found out.

[0032] [Account Mn]  $\leq [\text{nickel}] \times 11.4$  ----- Mn mass % and [nickel of (2), however [Mn]] are nickel mass %s.

[0033] In addition, in thinking improvement in press-forming nature as important, a phosphoric acid zinc system coat makes a phosphoric acid zinc crystal granular, and it is the magnitude 2.5 Carrying out to under mum is desirable.

[0034] Moreover, when it is necessary to raise hole-proof vacancy nature further, it is desirable to make Mg contain further in said special coat.

[0035] furthermore -- the case where, as for said special coat, the coating weight per one side does not contain Mg -- 0.01 - 2.0 g/m<sup>2</sup> it is -- the case where things are desirable and contain Mg -- Mg conversion -- the coating weight of 0.01 - 0.50 g/m<sup>2</sup> and all coats -- 0.1 - 2.0 g/m<sup>2</sup> it is -- things are desirable.

[0036] Moreover, the manufacture approach of the surface treated steel sheet this invention is in making it apply and dry the water solution containing an orthophosphoric acid ester compound, after performing phosphoric-acid zinc system processing to a zinc system plating steel plate using the phosphoric-acid zinc system processing liquid containing Mg.

[0037] In addition, it is suitable for the supply source of the orthophosphoric acid ester in said water solution that it is one sort of triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, hexose phosphate, polyphosphate, phytic acid, and an inosine-phosphoric acid or two sorts or more.

[0038] Furthermore, when making Mg contain in said special coat, it is desirable to make Mg ion contain in said water solution.

[0039] As for Mg ion concentration in said water solution, it is desirable that it is 2 - 30 g/L, and, as for the concentration of an orthophosphoric acid ester compound, it is desirable that it is 5 - 500 g/L.

[0040] In addition, it is suitable for the supply source of Mg ion in said water solution that it is one sort of a magnesium hydroxide, a magnesium oxide, a magnesium nitrate, a magnesium silicate, boric-acid magnesium, phosphoric-acid hydrogen magnesium, and phosphoric-acid 3 magnesium or two sorts or more.

[0041]

[Embodiment of the Invention] As a raw material of the surface treated steel sheet of this invention, zinc or a zinc system alloy-plating steel plate is used. Especially, since it is flexible by low cost, a pure galvanization is recommended.

[0042] For the zinc system plating coat which constitutes a zinc system plating steel plate, the plating coating weight per one side is 20 - 60 g/m<sup>2</sup>. It is desirable that it is the range. Plating coating weight is 20 g/m<sup>2</sup>. When it becomes the following, sufficient hole-proof vacancy nature is not obtained, and it is 60 g/m<sup>2</sup>. It is because it is not only uneconomical, but press-forming nature and weldability are worsened, so it is not desirable to make a lot of zinc adhere although hole-proof vacancy nature is enough if it exceeds.

[0043] In this invention, by forming the phosphoric-acid zinc system coat containing Mg on a zinc system plating coat, and forming the special coat which contains an orthophosphoric acid ester compound as the upper layer, omission at the chemical conversion process of said phosphoric-acid zinc system coat can be prevented, and the hole-proof vacancy nature and press-forming nature of the non-painted section improve as this result.

[0044] In addition, the reason whose hole-proof vacancy nature of the non-painted section improves is considered because there is an operation which passivates Mg oxide and is delayed in the dissolution of the zinc in corrosive environment.

[0045] Moreover, while the reason whose press-forming nature improves makes resistance between metal sides (between a galvanization front face and a metal mold front face) decrease, a phosphoric-acid zinc system coat The press-forming nature which is because it has an operation of a coat holding a press oil and preventing breakage on the galvanization coat by friction as a buffer between metal sides to the minimum, and was more excellent by making Mg contain in a phosphoric-acid zinc system coat especially is obtained.

[0046] Furthermore, since Mg in a phosphoric-acid zinc system coat is not omitted at the chemical conversion process of an automobile production line by forming the special coat containing an orthophosphoric acid ester compound in the front face of a phosphoric-acid zinc system coat, either, hole-proof vacancy nature improves.

[0047] Furthermore, it is desirable to also make nickel and Mn contain in a phosphoric-acid zinc system coat as a suitable operation gestalt in addition to Mg, and the hole-proof vacancy nature after electrodeposition coating improves by this.

[0048] On limiting to the range which shows the content of Mg, nickel, and Mn in a phosphoric-acid zinc system coat below especially, and a twist concrete target Mg: 0.5 to 10.0 mass %, and nickel:0.1 - 2.0 Mass % and Mn:0.5 -8.0 In the range of mass %  $[\text{nickel}] \times 7.6 - 10.9 \leq [\text{Mn}] \leq [\text{nickel}] \times 11.4$  [ and ] If Mg and nickel which fill relational expression, and Mn component are made to contain, the hole-proof vacancy nature after electrodeposition coating will be markedly alike, and will improve.

[0049] Moreover, the component presentation in a phosphoric-acid zinc system coat is Mg:2.0 -7.0. Mass % and nickel:0.1 -1.4 Mass % and Mn:0.5 -5.0 It considers as mass %, and if Mg and nickel which fill the relational expression of  $[\text{Mn}] \leq [\text{nickel}] \times 11.4$ , and Mn component are made to contain, it can be made to improve not only about hole-proof vacancy nature but about press-forming nature.

[0050] Hereafter, the circumstances of until are explained [ it comes to limit the component presentation in a phosphoric-acid zinc system coat to the above-mentioned range ]. Hole-proof [ after electrodeposition coating since a spray painting does not fully ride in part which is easy to result by corrosion in hole vacancy although it is common to carry out chemical conversion of the body setting up was finished by welding etc. after press working of sheet metal according to production process of automobile car body, to electrodeposit further, and to spray, but according to this paint corrosion prevention operation is not expectable ] vacancy nature becomes especially important.

[0051] When the galvanized steel sheet which performed chemical conversion and each above-mentioned paint one by one is put to the bottom of corrosive environment, a chemical conversion coat condenses with the moisture in corrosive environment (it comes to have the water of adsorption or bound water), and there is an inclination to become easy to produce paint film bulging, consequently for corrosion progress to become quick.

[0052] For this reason, generally in the galvanized steel sheet for automobiles, preventing this condensation and improving the corrosion resistance after electrodeposition coating by making nickel and Mn contain, in that chemical conversion (phosphoric-acid zinc) coat, is performed.

[0053] Moreover, if Mg is made to contain in a phosphoric-acid zinc coat, it is also known that corrosion resistance will improve.

[0054] When Mg, nickel, and Mn could be made to contain in a phosphoric-acid zinc coat, according to the corrosion-resistant improvement effectiveness of Mg, and the synergistic effect of the both sides of the paint film bulging prevention effectiveness of nickel and Mn, artificers considered that the corrosion resistance after electrodeposition coating, especially hole-proof vacancy nature could improve, and inquired wholeheartedly.

[0055] Consequently, when a proper quantity of nickel and Mn cannot be made to contain in said coat if Mg more than the specified quantity is made to contain in a phosphoric-acid zinc coat, but nickel more than the specified quantity and Mn were made to contain reversely in a phosphoric-acid zinc coat, it turned out that a proper quantity of Mg cannot be made to contain in said coat, and sufficient hole-proof vacancy nature is not obtained.

[0056] Then, if Mg is limited to the range of 0.5 - 10.0 mass % as a result of advancing further examination for artificers to make Mg and nickel in a phosphoric-acid zinc coat, and both sides with Mn contain proper, while being able to aim at corrosion resistance improvement It found out that the hole-proof vacancy nature after electrodeposition coating improved especially by it becoming possible to make nickel's and Mn's of the amount which can demonstrate the paint film bulging prevention effectiveness's contain, in addition attaining rationalization of the content of nickel and Mn.

[0057] Namely, having limited Mg content in a phosphoric-acid zinc system coat to the range of 0.5 - 10.0 mass % If [ than the above-mentioned range ] more, since hole-proof vacancy nature will not fully be obtained if there are few Mg contents than the above-mentioned range, and the amount which is extent to which the paint film bulging prevention effectiveness can demonstrate nickel and Mn cannot be made to contain on the other hand, It is because paint film bulging under corrosive environment becomes large and becomes inadequate [ hole-proof vacancy nature ].

[0058] In addition, it is Mg content in a phosphoric acid zinc coat 2.0-7.0 If it limits to the range of mass %, a phosphoric acid zinc crystal is granular, and the magnitude of the crystal is 2.5. As a result of becoming fine under mum, press-forming nature improves by leaps and bounds. Although the reason is not certain, if a phosphoric acid zinc crystal is granular and fine, it will think because sliding frictional resistance becomes small in contact to the metal mold at the time of press working of sheet metal.

[0059] in addition, said Mg content -- 2.0 -- if it is under mass % -- a phosphoric acid zinc crystal -- the shape of a scale -- becoming (drawing 2 (a) --) (b) The magnitude of reference and its crystal is 2.5. It becomes more than mum, and is because the improvement effectiveness of press-forming nature becomes less remarkable, and said Mg content is 7.0. If mass % is exceeded The phosphoric acid zinc crystal itself becomes weak, and it is because the improvement effectiveness of press-forming nature becomes less remarkable.

[0060] Drawing 1 makes the various galvanized steel sheets with which Mg contents in a phosphoric

acid zinc coat differ as an experiment. About these galvanized steel sheets, it pierces in the diameter of a blank of 100 mm. The diameter of punch : A press-working-of-sheet-metal trial is performed under 50mmphi, diameter of dice:52mmphi, \*\*\*\*\*:1 t (9806Ns), and the conditions for punch speed:120 mm/. the result when evaluating press-forming nature -- it is -- an axis of ordinate -- the punch load at the time of press working of sheet metal (t) -- it is -- an axis of abscissa -- Mg content in a phosphoric acid zinc coat (mass %) it is -- it means excelling in press-forming nature, so that said punch load is small.

[0061] Moreover, drawing 2 shows the image image of SEM of the phosphoric acid zinc coat front face of the galvanized steel sheet which is four kinds from which Mg content in a phosphoric acid zinc coat differs.

[0062] drawing 1 and drawing 2 to said Mg content -- 2.0-7.0 if it limits to the range of mass % -- the magnitude of that a phosphoric acid zinc crystal is granular and its crystal -- 2.5 While becoming fine under mum, it turns out that press-forming nature is markedly alike and is improving.

[0063] In addition, when one crystal here observed by the image image of SEM as it is granular is expressed like drawing 4, the ratio of shorter side c / long side a is 0.2. What is exceeded is meant.

[0064] Therefore, when it is necessary to raise press-forming nature further, it is said Mg content 2.0-7.0 It is desirable to make it the range of mass %.

[0065] Moreover, it is nickel content as shown in drawing 3 0.1-2.0 They are the range of mass %, and Mn content 0.5-8.0 The range of mass % and the relational expression of  $[\text{nickel}] \times 7.6-10.9 \leq [\text{Mn}] \leq [\text{nickel}] \times 11.4$  are satisfied, Namely, having limited to the proper range which shows the content of nickel and Mn to drawing 3 nickel content in a phosphoric-acid zinc system coat is 0.1. Under mass % and Mn content are 0.5. If it is under mass % since paint film bulging under corrosive environment becomes large and hole-proof vacancy nature is not fully obtained -- it is -- on the other hand -- nickel content -- 2.0 mass % -- exceeding -- and Mn content -- 8.0 If it mass % Exceeds and comes out 0.5 which is the lower limit of the proper content range which mentioned Mg above in the phosphoric-acid zinc coat It is because it becomes very difficult to make it contain more than mass % and hole-proof vacancy nature is not fully obtained after all.

[0066] Furthermore, when paint film bulging under corrosive environment becomes large, hole-proof vacancy nature is inadequate, if Mn mass % is under  $\{[\text{nickel}] \times 7.6-10.9\}$ , and Mn mass % is larger than  $\{[\text{nickel}] \times 11.4\}$  on the other hand, it is Mg in a phosphoric-acid zinc coat 0.5 It is because it becomes very difficult to make it contain more than mass % and hole-proof vacancy nature is not fully obtained after all.

[0067] Moreover, it is Mg content 2.0-7.0 While limiting to mass % It is slash within the limits of drawing 3, and the above-mentioned proper range of the content of nickel and Mn is restricted to striping within the limits, That is, it is nickel content in a phosphoric acid zinc coat 0.1-1.4 They are mass % and Mn content 0.5-5.0 If it limits within limits with which it considers as mass % and the content of Mn and nickel is satisfied of  $[\text{Mn}] \leq [\text{nickel}] \times 11.4$  In addition to improvement in hole-proof vacancy nature, press-forming nature can also be raised.

[0068] In this case, nickel content in a phosphoric acid zinc coat is 0.1. It is under mass % or Mn content is 0.5. If it is under mass % It is because paint film bulging under corrosive environment becomes large and hole-proof vacancy nature is not fully obtained, and, on the other hand, nickel content is 1.4. It mass % Exceeds and \*\* or Mn content is 5.0. mass % Exceed. \*\*, It is Mg in a phosphoric acid zinc coat 2.0 It is 2.5, without a phosphoric acid zinc crystal's being a scale-like, and the magnitude of the crystal becoming fine, while becoming that it is hard to make it contain more than mass %. It is because it is still in the state more than mum, so the improvement effectiveness of press-forming nature is no longer acquired.

[0069] In addition, the coating weight of a phosphoric-acid zinc system coat is 0.5 - 3.0 g/m<sup>2</sup>. It is desirable that it is the range. Said coating weight is 0.5 g/m<sup>2</sup>. It is because there is a possibility that the coat which the improvement effectiveness of the hole-proof vacancy nature after electrodeposition coating and press-forming nature is inadequate, and the adhesion of Mg formed in the upper layer and the coat containing an orthophosphoric acid ester compound is not acquired, but contains Mg and an

orthophosphoric acid ester compound at the chemical conversion process for automobiles may dissolve, in case of the following. On the other hand, said coating weight is 3.0 g/m<sup>2</sup>. Although hole-proof vacancy nature is enough if many, coat formation takes long duration, cost not only increases, but surface frictional resistance becomes large and press-forming nature deteriorates. In addition, the coating weight of a phosphoric-acid zinc system coat is 0.5 - 2.0 g/m<sup>2</sup>, considering the hole-proof vacancy nature after electrodeposition coating, and press-forming nature. It is more suitable that it is the range.

[0070] Moreover, further improvement in hole-proof vacancy nature can be aimed at by making Mg contain in the special coat containing an orthophosphoric acid ester compound. the case where, as for said special coat, the coating weight per one side does not contain Mg -- 0.01 - 2.0 g/m<sup>2</sup> it is -- the case where things are desirable and contain Mg -- Mg conversion -- the coating weight of 0.01 - 0.50 g/m<sup>2</sup> and all coats -- 0.1 - 2.0 g/m<sup>2</sup> it is -- things are desirable.

[0071] The reason for definition of the above-mentioned coating weight of the special coat containing Mg If it is less than two 0.01 g/m in Mg conversion, even if it will be because the improvement effectiveness of non-painted hole-proof vacancy nature may not fully be acquired and will make [ more ] it by Mg conversion on the other hand than 0.50 g/m<sup>2</sup> It is because the increase in cost by the activity of Mg beyond the need etc. is only caused and a possibility that it may become impossible to expect has the improvement effectiveness of the hole-proof vacancy nature which is not painted beyond it.

Moreover, the coating weight of all coats is 0.1g/m<sup>2</sup>. In case of the following, bridge formation by orthophosphoric acid is not enough, there is an inclination for omission of Mg to advance at the chemical conversion process of an automobile production line, and, on the other hand, it is 2.0 g/m<sup>2</sup>. It is because there is an inclination for the prevention effectiveness of Mg omission by bridge formation to be unable to expect any more, but to become cost high even if it exceeds.

[0072] Moreover, since the reason for definition of the above-mentioned coating weight of the special coat which does not contain Mg does not have a divalent metal ion (Mg) in a coat and it can demonstrate sufficient engine performance which can inhibit elution of the metal ion in a phosphoric-acid zinc system coat also with small coating weight that what is necessary is to chelate only with the metal (Mg, nickel, Mn, and Zn) ion in a lower layer phosphoric-acid zinc system coat, two or more [ 0.01g //m ] are enough as it. Moreover, the maximum reason for definition is as well as the case where Mg is contained because it becomes cost high.

[0073] Next, the manufacture approach of a surface treated steel sheet of following this invention is explained. First, a galvanization coat is formed on a steel plate front face. What is necessary is just to form the above-mentioned zinc system plating coat by well-known electroplating or the hot-dipping method.

[0074] In addition, since it is common that unescapable impurities, such as Sn, nickel, Fe, and aluminum, mix into that coat as for the zinc system plating coat formed by each galvanizing method, it also makes an object the zinc system plating coat which mixed these impurities unescapable in this invention. In this case, as for each content of the above-mentioned unescapable impurity in a zinc system plating coat, it is desirable that it is below 1 mass %.

[0075] After forming the above-mentioned zinc system plating coat, phosphoric-acid zinc system processing is performed using the phosphoric-acid zinc system processing liquid containing Mg, and a phosphoric-acid zinc system coat is formed on a galvanization coat.

[0076] Formation of a phosphoric-acid zinc system coat carries out spray processing of immersion processing or the processing liquid into processing liquid on the phosphoric-acid zinc system processing conditions shown in a table 1. It is desirable to perform surface control before this phosphoric-acid zinc system processing.

[0077] And after forming the above-mentioned phosphoric-acid zinc system coat, the special coat which contains an orthophosphoric acid ester compound further is formed on this coat.

[0078] Formation of said special coat is performed by applying the water solution containing an orthophosphoric acid ester compound, and drying. By this, bridge formation with lower layer Mg content phosphoric-acid zinc system coat and bridge formation of an orthophosphoric acid ester compound are formed.

[0079] Moreover, as for the supply source of the orthophosphoric acid ester in said water solution, it is desirable that it is one sort of triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, hexose phosphate, phlyphosphate, phytic acid, and an inosine-phosphoric acid or two sorts or more. since the cross-linking of the coat formed since the ratio of the orthophosphoric acid ion in 1 molecule was high is dramatically excellent when phytic acid is especially used as a supply source of orthophosphoric acid ester, there are very few omission at a chemical conversion process, and the hole-proof vacancy nature of the non-painted section is markedly alike, and improves.

[0080] What is necessary is just to perform spreading of said water solution by the general methods of application, such as immersion, spray processing, a roll coat, and a bar coat.

[0081] In addition, as for drying temperature, it is desirable to carry out on the conditions from which steel plate temperature becomes 50 - 250 \*\*. In addition, with heating after water-solution spreading, temperature up may be carried out to predetermined temperature, and you may dry, and beforehand, this temperature may apply a water solution, after carrying out heating temperature up of the steel plate to predetermined temperature.

[0082] Furthermore, when making Mg contain in said special coat, it is desirable to make Mg ion contain further in said water solution.

[0083] In addition, as for the concentration of Mg ion in said water solution, it is desirable that it is 2 - 30 g/L, and, as for the concentration of an orthophosphoric acid ester compound, it is desirable that it is 5 - 500 g/L.

[0084] That is, when Mg ion concentration in said water solution is less than 2 g/L, it is because there is little Mg coating weight and hole-proof vacancy nature may not fully be obtained, and is because Mg ion concentration exceeds 30 g/L and there is not only too much Mg coating weight, but it becomes easy to produce precipitate in a water solution with \*\* on the other hand. Moreover, when the concentration of an orthophosphoric acid ester compound is less than 5 g/L, bridge formation of a coat is inadequate, and since it is inferior to alkali resistance and acid resistance, it is because there is a possibility that a coat may fall out at the chemical conversion process of an automobile production line, and is because the coat bridge formation effectiveness beyond it is not not only acquired, but becomes cost high on the other hand even if it makes [ more ] concentration of an orthophosphoric acid ester compound than 500 g/L.

[0085] As for the supply source of Mg ion in said water solution, it is desirable to consider as one sort of a magnesium hydroxide, a magnesium oxide, a magnesium nitrate, a magnesium silicate, boric-acid magnesium, phosphoric-acid hydrogen magnesium, and phosphoric-acid 3 magnesium or two sorts or more.

[0086] adopting the above-mentioned configuration by this invention from the above thing -- \*\* -- it carries out and the surface treated steel sheet which the phosphoric-acid zinc system coat containing Mg which has effectiveness in corrosion-resistant improvement did not fall out at the chemical conversion process of an automobile production line, either, and was excellent in the hole-proof vacancy nature after no painting and electrodeposition coating, chemical conversion nature, and press-forming nature with this is obtained.

[0087] In addition, the place mentioned above cannot be passed for an example of the operation gestalt of this invention to have been shown, but various modification can be added in a claim.

[0088]

[Example] Next, the example of this invention is explained. The galvanization coat was formed in cold rolled sheet steel with the galvanizing method and coating weight which are shown in a table 2, and the phosphoric-acid zinc system coat was formed in the front face of this coat with the phosphoric acid zinc system processing liquid which contains Mg, nickel, and Mn which are shown in a table 1 by various concentration. In addition, after performing deoiling processing if needed before phosphoric acid zinc system processing, the usual surface control processing was performed. Then, while making the front face of this phosphoric-acid zinc system coat contain an orthophosphoric acid ester compound with a bar coating-machine painting method, said special coat was formed in it by applying the water solution which made Mg ion contain if needed, and making it dry so that the highest attainment board

temperature may become 150 \*\* with an electric furnace. In addition, the formation conditions of said special coat are shown in a table 3. The surface treated steel sheet obtained in this way performed the various trials shown below, and evaluated many properties.

[0089]

[A table 1]

りん酸亜鉛系処理液条件

$\text{PO}_4^{3-}$	5 ~ 30 g/L
$\text{Zn}^{2+}$	0.5 ~ 3.0 g/L
$\text{Ni}^{2+}$	0.1 ~ 10.0 g/L
$\text{Mn}^{2+}$	0.3 ~ 10.0 g/L
$\text{Mg}^{2+}$	3 ~ 50 g/L
$\text{NO}_3^-$	1 ~ 150 g/L
全フッ素	0.1 ~ 0.8 g/L
処理温度	40 ~ 60 °C

[0090]

[A table 2]

	亜鉛系めっき皮膜		りん酸亜鉛系皮膜								リン酸亜鉛結晶	
	製造法*	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	P (mass %)	(Ni × 7.6) -10.9	Mn (mass %)	Ni × 11.4	Mg (mass %)				
									形状	大きさ (μm)		
実施例 1	a	23	1.6	0.8	-4.82	2.2	9.12	3.5	粒状	1.3		
実施例 2	a	30	2.0	1.2	-1.78	3.6	13.68	3.8	粒状	1.3		
実施例 3	b	45	1.8	1.9	3.54	7.9	21.66	0.6	鱗片状	2.8		
実施例 4	b	58	2.2	0.6	-8.34	6.8	6.84	2.7	粒状	2.2		
実施例 5	a	30	0.5	0.7	-5.58	3.1	7.98	9.5	粒状	1.1		
実施例 6	b	45	2.9	1.0	-3.30	4.5	11.40	4.6	粒状	1.2		
実施例 7	a	23	0.7	0.6	-6.34	4.0	6.84	0.6	鱗片状	2.9		
実施例 8	b	45	2.8	1.8	2.78	6.0	20.52	5.5	粒状	1.2		
実施例 9	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	3.8	粒状	1.3		
実施例 10	b	58	1.2	2.0	4.30	5.0	22.80	2.7	粒状	2.2		
実施例 11	a	30	1.5	0.95	-10.52	8.5	0.57	3.8	粒状	1.3		
実施例 12	b	58	2.2	1.0	-3.30	1.0	11.40	5.5	粒状	1.2		
実施例 13	a	30	2.0	0	-10.90	8.2	0	0.2	鱗片状	3.1		
実施例 14	a	30	1.0	0.2	-8.52	1.0	3.42	2.0	粒状	2.4		
実施例 15	a	23	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.14	3.5	粒状	1.3		
実施例 16	a	30	2.0	1.2	-1.78	3.8	13.68	3.8	粒状	1.3		
実施例 17	b	45	1.8	1.9	3.54	7.9	21.66	0.6	鱗片状	2.8		
実施例 18	b	58	2.2	0.12	-9.99	1.2	6.84	2.7	粒状	2.2		
実施例 19	a	30	0.5	0.7	-5.58	3.1	7.98	9.5	粒状	1.1		
実施例 20	b	45	2.9	1.0	-3.30	4.5	11.40	4.6	粒状	1.2		
実施例 21	a	23	0.7	0.12	-9.99	0.6	6.84	0.6	鱗片状	2.9		
実施例 22	b	45	2.8	1.8	2.78	5.0	20.52	5.5	粒状	1.2		
実施例 23	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	3.8	粒状	1.3		
実施例 24	b	58	1.2	2.0	4.30	5.0	22.80	2.7	粒状	2.2		
実施例 25	a	30	1.5	0.4	-7.86	8.5	4.56	3.8	粒状	1.3		
実施例 26	b	58	2.2	1.0	-3.30	1.0	11.40	5.5	粒状	1.2		
実施例 27	a	30	2.0	0	-10.90	8.2	0	0.2	鱗片状	3.1		
実施例 28	a	30	1.0	0.3	-8.52	1.0	3.42	2.0	粒状	2.4		
実施例 29	a	35	1.0	0	-10.90	0	0	4.8	粒状	1.2		
比較例 1	b	45	1.5	0.8	-4.82	2.2	9.12	0	鱗片状	2.9		
比較例 2	b	45	1.8	1.7	2.02	1.9	19.38	0	鱗片状	3.8		
比較例 3	c	45	無し									
比較例 4	a	30	無し									
比較例 5	b	58	無し									
比較例 6	a	30	無し									
比較例 7	b	58	2.2	0.5	-6.34	6.8	6.84	2.7	粒状	2.2		
比較例 8	b	45	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.12	0	鱗片状	2.9		
比較例 9	b	45	1.8	1.7	2.02	1.9	19.38	0	鱗片状	3.8		
比較例 10	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	2.0	粒状	2.2		

\* 製造法 a: 電気亜鉛めっき法, b: 溶融亜鉛めっき法, c: 合金化溶融亜鉛めっき法

[0091]

[A table 3]



試験例番号	試験条件			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果			試験結果					
-------	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	------	--	--	--	--	--

※1 試験例 A : 酸化マグネシウム、B : 水酸化マグネシウム、C : ケイ酸マグネシウム、D : リン酸水素マグネシウム、E : 硫酸マグネシウム

※2 試験例 1 : イノシン-5'リン酸、2 : フィチン酸、3 : リン酸トリフェニル、

4 : ヘキソス-リン酸、5 : リン酸トリクレシ

[0092] [Hole-proof vacancy nature (non-painted corrosion resistance) According to the automobile car-body production process, each surface treated steel sheet performed chemical conversion by being immersed in phosphating liquid SD 2500 (Nippon Paint [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. make) for 2 minutes, after performing surface control subsequently, the usual alkaline degreasing and.] Subsequently, sample After carrying out preburn in [ 165 degree-Cx ] 25 minutes, the repeat line investigated the rate of rust

generating area of ten days after for the cycle shown in the following for 1 time per and ten days day. About results of an investigation, "\*\*\*" and rate of rust generating area 100 % were evaluated [ less than 10% of rates of rust generating area / less than 50% of rates of "O" rust generating area ] as "x" 10% or more under for 50% or more 100 of rates of "O" rust generating area %.

[0093] Account salt fog (35-degree-C, six h) -> desiccation (50 degrees C, three h) -> humidity (50 degrees C, 14h) -> neglect (35 degrees C, 1h)

[0094] [Hole-proof vacancy nature (after [ electrodeposition coating ] corrosion resistance) According to the automobile car-body production process, each surface treated steel sheet performed chemical conversion by being immersed in phosphating liquid SD 2500 (Nippon Paint [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. make) for 2 minutes, after performing surface control subsequently, the usual alkaline degreasing and.] Subsequently, electropainting was given by electrodeposited electrical-potential-difference 250 V using V-20 electrodeposition paint (bath temperature: 28-30 degrees C) by Nippon Paint [ Co., Ltd. ] Co., Ltd., it carried out by the ability having been burned for 20 minutes by 165 \*\*, and the electrodeposited paint film (thickness: 10 micrometers) was formed. The sample after electrodeposition coating is the combined cycle corrosion test shown in the following after putting in a cross cut with a knife 1 time per day, and 100 The hole-proof vacancy nature after electrodeposition coating was evaluated by carrying out repeatedly over a day and measuring the maximum corrosion depth.

[0095] Account salt fog (35-degree-C, six h) -> desiccation (50 degrees C, three h) -> humidity (50 degrees C, 14h) -> neglect (35 degrees C, 1h)

[0096] [Rate of Mg immobilization in a chemical conversion process] The amount of Mg before and after performing the same chemical conversion as the above is measured with fluorescence X rays. (%) was comparatively made into the rate of Mg immobilization, and "\*\*\*" and less than 50% of case were evaluated [ the case of the amount of Mg after the chemical conversion to the amount of Mg before chemical conversion where the rate of Mg immobilization was 80% or more ] for "O" and less than 80% 50% or more of case as "x."

[0097] [press-forming nature] -- each above-mentioned surface treated steel sheet -- 100mm the diameter of a blank -- piercing -- diameter of punch 50mmphi, diameter of dice 52mmphi, 1t [ of \*\*\*\*\* ] (9806Ns), and punch speed 120mm -- cylinder press working of sheet metal was performed by part for /, the visual judgment of breakage extent of a processing side (cylinder side face) was carried out, and the three-stage of "O", "\*\*\*", and "x" estimated press-forming nature. In addition, when the breakage area of a coat side is less than 5%, "\*\*\*" of "O" is the case where the breakage area of "x" of a coat is 30% or more when the breakage area of a coat is less than 30% 5% or more. In addition, the punch load meant that press-forming nature was so good that it is small, and presupposed that especially press-forming nature is excellent of the case where a punch load is below 3.4 t (33342 N) in this invention.

[0098] Compared with comparison material, the surface treated steel sheet of this invention has few omission of the coat in a chemical conversion process, and the hole-proof vacancy nature after no painting and electrodeposition coating is excellent, in addition it turns out that it is good also about chemical conversion nature (rate of Mg immobilization before and behind chemical conversion), and press-forming nature so that clearly from the assessment result of a table 3.

[0099]

[Effect of the Invention] It became possible to provide the hole-proof vacancy nature after no painting [ which was the surface treated steel sheet mainly offered as a steel plate for automobile car bodies, and was excellent with this invention, without a coat falling out at the chemical conversion process of an automobile production line ], and electrodeposition coating, and a chemical conversion nature list with the surface treated steel sheet which has press-forming nature.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing which performed the press-working-of-sheet-metal trial about the various steel plates with which Mg contents in a phosphoric acid zinc system coat differ, and plotted the punch load at this time to Mg content in a phosphoric acid zinc system coat.

[Drawing 2] (a) - (d) It is an image image when observing the phosphoric acid zinc system coat front face of the zinc system plating steel plate with which the contents of Mg, nickel, and Mn in a phosphoric acid zinc system coat differ and whose number is four by SEM, respectively.

[Drawing 3] It is drawing for explaining the proper range of the content of Mn and nickel in the phosphoric acid zinc system coat formed on the zinc system plating steel plate of this invention.

[Drawing 4] It is drawing for explaining the phosphoric acid zinc crystal of the shape of a grain formed on the zinc system plating steel plate of this invention.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-152355

(P2001-152355A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)	
C 2 3 C	22/12	C 2 3 C	22/12	4 K 0 2 6
	22/18		22/18	4 K 0 4 4
	22/83		22/83	
	28/00		28/00	C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-235118(P2000-235118)  
(22) 出願日 平成12年8月3日(2000.8.3)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-263458  
(32) 優先日 平成11年9月17日(1999.9.17)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001258  
川崎製鉄株式会社  
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号  
(72) 発明者 浜原 京子  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内  
(72) 発明者 中小路 尚匡  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内  
(74) 代理人 100059258  
弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理鋼板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 自動車製造ラインの化成処理工程で皮膜が脱落することなく、優れた無塗装及び電着塗装後の耐穴あき性、化成処理性並びにプレス成形性を有する表面処理鋼板を提供することにある。

【解決手段】 この発明の表面処理鋼板は、亜鉛系めっき鋼板の表面に、Mgを含有するリン酸亜鉛系皮膜を有し、さらに該リン酸亜鉛系皮膜の表面に、オルトリン酸エステル化合物を含有する特殊皮膜を有することを特徴とする。また、上記表面処理鋼板の製造方法は、亜鉛系めっき鋼板に、Mgを含有するリン酸亜鉛系処理液を用いてリン酸亜鉛系処理を施した後、オルトリン酸エステル化合物を含有する水溶液を塗布し乾燥させることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛系めっき鋼板の表面に、Mgを含有するリン酸亜鉛系皮膜を有し、さらに該リン酸亜鉛系皮膜の表面に、オルトリン酸エステル化合物を含有する特殊皮膜を有することを特徴とする表面処理鋼板。

【請求項2】 前記リン酸亜鉛系皮膜は、Mgに加えてNi \*  
記

$$[\text{Ni}] \times 7.6 - 10.9 \leq [\text{Mn}] \leq [\text{Ni}] \times 11.4 \quad \text{---- (1)}$$

但し、 $[\text{Mn}]$ はMn質量%、 $[\text{Ni}]$ はNi質量%である。

【請求項4】 前記リン酸亜鉛系皮膜中に、Mg: 2.0 ~ 7.0 質量%、Ni: 0.1 ~ 1.4 質量%及びMn: 0.5 ~ 5.0 質量%を含有させ、かつMnとNiの含有量が下記(2)の関係式を満足する請求項2に記載の表面処理鋼板。

記

$$[\text{Mn}] \leq [\text{Ni}] \times 11.4 \quad \text{---- (2)}$$

但し、 $[\text{Mn}]$ はMn質量%、 $[\text{Ni}]$ はNi質量%である。

【請求項5】 前記リン酸亜鉛系皮膜は、りん酸亜鉛結晶が粒状であり、かつその大きさが2.5  $\mu\text{m}$ 未満である請求項4に記載の表面処理鋼板。

【請求項6】 前記特殊皮膜は、さらにMgを含有する請求項1~5のいずれか1項に記載の表面処理鋼板。

【請求項7】 亜鉛系めっき鋼板に、Mgを含有するリン酸亜鉛系処理液を用いてリン酸亜鉛系処理を施した後、オルトリン酸エステル化合物を含有する水溶液を塗布し乾燥させることを特徴とする表面処理鋼板の製造方法。

【請求項8】 前記水溶液中におけるオルトリン酸エステルの供給源は、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、ヘキソースーリン酸、ポリリン酸エステル、フィチン酸及びイノシリン酸の1種又は2種以上である請求項7に記載の表面処理鋼板の製造方法。

【請求項9】 前記水溶液は、さらにMgイオンを含有する請求項7又は8に記載の表面処理鋼板の製造方法。

【請求項10】 前記水溶液中の、Mgイオン濃度は2~30 g/Lであり、オルトリン酸エステル化合物の濃度は5~500 g/Lである請求項9に記載した表面処理鋼板の製造方法。

【請求項11】 前記水溶液中における、Mgイオンの供給源は、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム及びリン酸三マグネシウムの1種又は2種以上である請求項9又は10に記載した表面処理鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、主に自動車車体用鋼板として供される表面処理鋼板、特に無塗装及び電着塗装後の耐穴あき性、化成処理性並びにプレス成形性に優れた表面処理鋼板及びその製造方法に関するものである。

【0002】

\* 及びMnも含有する請求項1に記載の表面処理鋼板。

【請求項3】 前記リン酸亜鉛系皮膜は、Mg: 0.5 ~ 1.0 質量%、Ni: 0.1 ~ 2.0 質量%及びMn: 0.5 ~ 8.0 質量%を含有し、かつMnとNiの含有量が下記(1)の関係式を満足する請求項2に記載の表面処理鋼板。

※【従来の技術】亜鉛系のめっきを施した鋼板は、自動車の車体強度が長期間の腐食環境下での使用によって低下するのを防ぐために広く使用されており、わが国においては、主として亜鉛合金めっきである亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板と亜鉛-鉄合金めっき鋼板が使用されている。

【0003】これら亜鉛系合金めっきは、亜鉛とNiやFeを合金化させることによって、高耐食性を鋼板に付与することができるものの、合金化による次に示す生産上の問題点がある。

【0004】亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板は、電気めっき法によって製造されるが、Niが高価であるためコストが高くなり、また、Ni含有量を極めて狭い範囲(通常12 $\pm$ 1質量%)に制御せねばならず製造し難いという問題点がある。

【0005】亜鉛-鉄合金めっき鋼板は、電気めっき法と溶融めっき法のいずれかの方法によって製造することができるが、一般には、溶融めっき法によって製造されることが多い。

【0006】亜鉛-鉄合金めっき鋼板を電気めっき法によって製造する場合には、上述した亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板と同様に亜鉛めっき層中の鉄含有率を極めて狭い範囲に制御する合金制御が困難であることに加えて、めっき液中のFe<sup>2+</sup>イオンが酸化しやすく、これによりめっきが不安定となり製造に困難が伴い、結果的にコストが高くなるという問題がある。

【0007】また、亜鉛-鉄合金めっき鋼板を溶融めっき法によって製造する場合には、鋼板表面に溶融した亜鉛を被着させた後に、高温に保持して鋼板と亜鉛を合金化させる必要があるが、合金化させるための温度及び時間や溶融亜鉛めっき浴中のAlの影響などによって、均一な合金めっき層を製造することが困難であり品質が安定しないという問題がある。さらにこれらの結果としてコストが高くなる。以上示したように、亜鉛系合金めっきは製造が困難であり、さらにコストが高くなるという問題を有している。

【0008】一方、亜鉛のみをめっきした亜鉛めっき鋼板は、低コストで、電気めっき法又は溶融めっき法のいずれでも製造することができるが、自動車車体に使用されることは希であった。この理由は、亜鉛めっきのみでは耐食性が不十分であり、とりわけ、亜鉛めっき鋼板を長期間にわたって腐食環境下に曝した場合に、腐食によ

※50

って鋼板の穴あきが生じ易く、車体の強度保証上問題があるためである。また、溶接時において電極に多量の亜鉛が蓄積されやすく、電極の寿命を短くしてしまうといった問題やプレス成形性が劣るといった問題があった。

【0009】ところで、自動車車体の製造では鋼板又はめっき鋼板をプレス加工した後に溶接し、さらに化成処理、電着塗装、スプレー塗装を順次施してから自動車車体として使用される。

【0010】また、自動車車体において、腐食により最も穴あきを生じ易い部分は、ドアの下部であると言われている。この理由は、ドア下部は、その内部に窓の隙間等を通じて侵入した水が溜まり易い構造になっており、腐食の進行速度が他の車体部分に比べて速くなる傾向があるからである。

【0011】そして、ドアの下部は、化成処理と電着塗装については廻り込むものの、その後に行われるスプレー塗装では隙間が狭いために塗料がまわらず、スプレー塗装による防食効果は期待できないことから、電着塗装後の耐穴あき性が重要となる。また、その中でも最も腐食環境の厳しい袋構造部において、化成処理液は回り込むものの、電着塗装は行き渡らず、そのまま腐食環境にさらされる。従って耐穴あき性は、電着塗装されない場合（無塗装）での性能と、電着塗装のみ施された場合（電着塗装後）の両方の性能とが重要である。

【0012】ここで、亜鉛めっき鋼板の耐食性を向上させる方法として、亜鉛めっき上に、Mgを含有する皮膜を形成する技術が開示されている。

【0013】例えば、特開平1-312081号公報には、電気亜鉛めっき層上に0.1質量%以上のMgを含有するリン酸塩皮膜を形成した表面処理金属材料が開示されているが、Mgのみを含有するリン酸塩皮膜を形成した表面処理金属材料は、塩水噴霧試験での錆発生については抑制効果があるものの、自動車車体の実際の腐食と結果がよく一致する複合サイクル腐食試験での耐穴あき性については不十分である。

【0014】また、特開平3-107469号公報には、電気亜鉛めっき層上にMgを1~7%含有するリン酸塩皮膜を形成させた材料が開示されているが、この場合にも、リン酸塩皮膜中にMgのみを含有するため、塩水噴霧試験での錆発生については抑制効果があるものの、自動車車体の実際の腐食と結果がよく一致する複合サイクル腐食試験での耐穴あき性については不十分である。

【0015】さらに、特開平7-138764号公報には、亜鉛含有金属めっき層の表面上に、亜鉛とりんとを重量比（亜鉛/りん）2.504 : 1~3.166 : 1で含み、且つ、鉄、コバルト、ニッケル、カルシウム、マグネシウム及びマンガンから選ばれた1種以上の金属を0.06~9.0重量%の含有率で含有するリン酸亜鉛複合皮膜を形成した亜鉛含有金属めっき鋼板が開示されているが、このめっき鋼板は、自動車車体製造時の高速プレス成形性

については優れているものの、耐食性については考慮されておらず耐穴あき性が十分ではない。

【0016】さらにまた、特公昭55-51437号公報には、重リン酸マグネシウムと縮合リン酸塩あるいはホウ素化合物を含む水溶液で処理し150~500℃で熱処理する方法が開示されているが、この方法では、塩水噴霧試験での耐食性は改善するものの、電着塗装後では腐食湿潤環境下における塗料密着性が悪いために耐食性が悪く、耐穴あき性が不十分である。

10 【0017】加えて、特開平4-246193号公報には、亜鉛めっき上にマグネシウム酸化物やマグネシウム水和酸化物を10~5000mg/m<sup>2</sup>付着させることが開示されているが、この方法でも、塩水噴霧試験での耐食性は改善するものの、電着塗装後では腐食湿潤環境下における塗料密着性が悪いために塗装後の耐食性が悪く、耐穴あき性が不十分である。

20 【0018】また、特開昭58-130282号公報には、亜鉛めっきに化成処理を行った後にMgを10~10000ppm含有する水溶液を接触させる方法が開示されているが、この方法では、亜鉛めっき上に化成処理が施されているので、塗装密着性は向上しているものの、通常のMg塩（塩化物、硫酸塩、酸化物等）を使用しているため、電着塗装後及び無塗装での耐穴あき性は不十分である。

30 【0019】さらにまた、特開昭59-130573号公報には、リン酸塩処理後に鉄イオンとマグネシウムイオンを総量で5~9000ppm含有するpH2以上の水溶液に接触させる方法が開示されているが、この方法では、亜鉛めっき上にリン酸塩処理が施されているので、塗装密着性は向上しているものの、処理液中に鉄イオンを含んでいるため、電着塗装後及び無塗装での耐穴あき性は不十分である。

40 【0020】加えて、特開昭57-177378号公報には、リン酸塩皮膜を形成せしめた後、リン酸塩等の酸化型インヒビターや、マグネシウム塩等の沈殿型インヒビターを含有する水溶液を付着、乾燥させる塗装前処理法が開示されているが、リン酸塩皮膜の主成分がリン酸鉄、リン酸亜鉛、リン酸鉄亜鉛、リン酸カルシウム等であり、また、その後付着させる水溶液がリン酸塩、マグネシウム塩の単純水溶液であるため、電着塗装後及び無塗装での耐穴あき性が不十分である。

50 【0021】また、特公昭59-29673号公報には、ミオ-イノシトールのリン酸エステルとMg塩等と水溶性樹脂とを含有させた水溶液を、亜鉛又は亜鉛合金メッキ鋼板に塗布する方法が開示されている。この方法は、従来塗装下地として行われているリン酸亜鉛化成処理皮膜の代用として、塗装をしない用途あるいは塗装するまでの貯蔵期間での耐食性向上を目的とし、一方、塗装前に化成処理が行われる用途では脱脂工程で皮膜が容易に脱落し、リン酸亜鉛結晶が均一に形成されることを目的としている。この発明に従えば、自動車製造工程の化成処理

工程にて皮膜が脱落してしまうため、その後の電着塗装工程にて電着塗装が行き渡らない部分の耐食性は何ら改善されず、実際の車体の穴あき性は不十分である。加えて、亜鉛めっきの問題点であるプレス成形性も殆ど改善されていない。また、塗装後の耐食性も従来のリン酸亜鉛処理皮膜と同等レベル以上の物は得られなかった。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、自動車車体用の防錆鋼板として有利に適合し、自動車製造ラインの化成処理工程で後述する皮膜が脱落することなく、優れた無塗装及び電着塗装後の耐穴あき性、化成処理性並びにプレス成形性を有する表面処理鋼板及びその製造方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】発明者らは、従来技術における問題点を解決する手法について鋭意究明したところ、亜鉛めっき鋼板の表面上に、Mgを含有するリン酸亜鉛系皮膜を積層形成し、このリン酸亜鉛系皮膜上に、オルトリン酸エステル化合物を含有する特殊皮膜を形成することによって、リン酸亜鉛系皮膜が自動車製造ラインの化成処理工程（特に酸性の処理液であるリン酸塩化成処理工程）において脱落せず、無塗装及び電着塗装後の耐穴あき性、化成処理性並びにプレス成形性に優れた鋼板が得られることを見出した。

【0024】即ち、発明者らが鋭意検討したところ、Mgを含有するリン酸亜鉛系皮膜によって亜鉛めっき鋼板が被覆されてさえいれば、充分な無塗装及び電着塗装後の耐穴あき性が得られることが判明した。

【0025】また、自動車製造ラインの化成処理工程では、脱脂処理時にはアルカリ液に曝され、リン酸塩化成処理時には酸性液に曝されるため、耐アルカリ性と耐酸性の双方に優れた皮膜を亜鉛めっき鋼板上に形成することが必要であるが、亜鉛めっき鋼板上にMgを含有す\*

記

$$[\text{Ni}] \times 7.6 - 10.9 \leq [\text{Mn}] \leq [\text{Ni}] \times 11.4 \quad \text{---- (1)}$$

但し、 $[\text{Mn}]$ はMn質量%、 $[\text{Ni}]$ はNi質量%である。

【0031】また、発明者らは、上記構成のうち、りん酸亜鉛系皮膜中のMg、Ni及びMnの含有量をさらに特定の狭い範囲に限定すること、即ち、前記リン酸亜鉛系皮膜中に、Mg: 2.0 ~ 7.0 質量%、Ni: 0.1 ~ 1.4 質量%及びMn: 0.5 ~ 5.0 質量%を含有し、かつMnとNiの含有量が下記(2)の関係式を満足するように設定することによって、耐穴あき性とプレス成形性の双方が向上することも見出した。

【0032】記

$$[\text{Mn}] \leq [\text{Ni}] \times 11.4 \quad \text{---- (2)}$$

但し、 $[\text{Mn}]$ はMn質量%、 $[\text{Ni}]$ はNi質量%である。

【0033】加えて、プレス成形性の向上を重視する場合には、りん酸亜鉛系皮膜は、りん酸亜鉛結晶を粒状とし、かつその大きさを2.5  $\mu\text{m}$ 未満とすることが好まし※50

\*るリン酸亜鉛系皮膜を形成しただけだと、Mgを含有するリン酸亜鉛系皮膜が脱落して、充分な無塗装及び電着塗装後の耐穴あき性が得られない。

【0026】しかしながら、この発明では、上記皮膜構成のように、前記リン酸亜鉛系皮膜の表面に、前記特殊皮膜を形成することによって、前記リン酸亜鉛系皮膜の脱落を防止することができ、加えて、前記特殊皮膜も自動車製造ラインで行う化成処理工程においても脱落せずに亜鉛めっき鋼板表面上に密着した状態で維持される結果として、上記した諸性能を具備した表面処理鋼板の製造を可能にしたのである。

【0027】尚、オルトリン酸エステル化合物を含有する特殊皮膜を形成させることによって、Mgを含有するリン酸亜鉛系皮膜が化成処理工程で脱落しない理由としては定かではないが、オルトリン酸エステル化合物同士の架橋反応や、オルトリン酸エステル化合物と下層のMg含有リン酸亜鉛系皮膜との架橋反応に加えて、オルトリン酸エステル化合物の金属イオンとのキレート化作用により、リン酸亜鉛系皮膜中のMg、Ni、Mn、Zn等の2価の金属イオンの溶出を抑え、さらに、下地との密着性に優れるために耐アルカリ性及び耐酸性に優れた皮膜が形成されたことによるものと推察される。

【0028】さらに、リン酸亜鉛系皮膜中に、Mgに加えてNi及びMnも含有することによって、電着塗装後の耐穴あき性がより一層向上することを見出した。

【0029】特に、リン酸亜鉛系皮膜中のMg、Ni及びMnの含有量の適正化を図ること、より具体的には、リン酸亜鉛系皮膜中に、Mg: 0.5 ~ 10.0 質量%、Ni: 0.1 ~ 2.0 質量%及びMn: 0.5 ~ 8.0 質量%を含有し、かつMnとNiの含有量が下記(1)の関係式を満足することによって、電着塗装後の耐穴あき性が飛躍的に向上することを見出した。

【0030】

※い。

【0034】また、耐穴あき性をより一層向上させる必要がある場合には、前記特殊皮膜中に、さらにMgを含有させることが好ましい。

【0035】さらに、前記特殊皮膜は、片面当たりの付着量が、Mgを含有しない場合には、0.01 ~ 2.0  $\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、また、Mgを含有する場合には、Mg換算で0.01 ~ 0.50  $\text{g}/\text{m}^2$ 、全皮膜の付着量で0.1 ~ 2.0  $\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

【0036】また、この発明の表面処理鋼板の製造方法は、亜鉛めっき鋼板に、Mgを含有するリン酸亜鉛系処理液を用いてリン酸亜鉛系処理を施した後、オルトリン酸エステル化合物を含有する水溶液を塗布し乾燥させることにある。

【0037】尚、前記水溶液中におけるオルトリン酸エ

ステルの供給源は、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、ヘキソースーリン酸、ポリリン酸エステル、フィチン酸及びイノシナーリン酸の1種又は2種以上であることが好適である。

【0038】さらに、前記特殊皮膜中にMgを含有させる場合には、前記水溶液中にMgイオンを含有させることが好ましい。

【0039】前記水溶液中の、Mgイオン濃度は2~30 g/Lであることが好ましく、オルトリン酸エステル化合物の濃度は5~500 g/Lであることが好ましい。

【0040】尚、前記水溶液中におけるMgイオンの供給源は、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム及びリン酸三マグネシウムの1種又は2種以上であることが好適である。

【0041】

【発明の実施の形態】この発明の表面処理鋼板の素材としては、亜鉛または亜鉛系合金めっき鋼板を用いる。中でも、純亜鉛めっきは低コストで汎用性があるため推奨される。

【0042】亜鉛系めっき鋼板を構成する亜鉛系めっき皮膜は、片面当たりのめっき付着量は20~60 g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。めっき付着量が20 g/m<sup>2</sup>未満になると、十分な耐穴あき性が得られず、また、60 g/m<sup>2</sup>を超えると、耐穴あき性は十分であるが、多量の亜鉛を付着させることは不経済であるばかりでなく、プレス成形性や溶接性を悪化させるので好ましくないからである。

【0043】この発明では、亜鉛系めっき皮膜上にMgを含有するリン酸亜鉛系皮膜を形成し、上層としてオルトリン酸エステル化合物を含有する特殊皮膜を形成することにより、前記リン酸亜鉛系皮膜の化成処理工程での脱落を防止することができ、この結果として、無塗装部の耐穴あき性とプレス成形性が向上する。

【0044】尚、無塗装部の耐穴あき性が向上する理由は、Mg酸化物が不動態化し腐食環境における亜鉛の溶解を遅延する作用があるためと考えられる。

【0045】また、プレス成形性が向上する理由は、リン酸亜鉛系皮膜が、金属面間（亜鉛めっき表面と金型表面間）の抵抗を減少せしめるとともに、皮膜がプレス油を保持し金属面間の緩衝体として摩擦による亜鉛めっき皮膜の損傷を最小限に防止するという作用を有するからであり、特に、リン酸亜鉛系皮膜中にMgを含有させることによって、より優れたプレス成形性が得られる。

【0046】さらに、リン酸亜鉛系皮膜の表面に、オルトリン酸エステル化合物を含有する特殊皮膜を形成することにより、リン酸亜鉛系皮膜中のMgが自動車製造ラインの化成処理工程でも脱落しないため、耐穴あき性が向上するのである。

【0047】さらに、好適な実施形態としては、リン酸

亜鉛系皮膜中にMgに加えてNi及びMnも含有させることが好ましく、これによって、電着塗装後の耐穴あき性が向上する。

【0048】特に、リン酸亜鉛系皮膜中のMg、Ni、Mnの含有量を以下に示す範囲に限定すること、より具体的には、Mg: 0.5~10.0質量%、Ni: 0.1~2.0質量%及びMn: 0.5~8.0質量%の範囲で、かつ $[\text{Ni}] \times 7.6 - 10.9 \leq [\text{Mn}] \leq [\text{Ni}] \times 11.4$ の関係式を満たすMg、Ni、Mn成分を含有させれば、電着塗装後の耐穴あき性が格段に向上する。

【0049】また、リン酸亜鉛系皮膜中の成分組成は、Mg: 2.0~7.0質量%、Ni: 0.1~1.4質量%及びMn: 0.5~5.0質量%とし、 $[\text{Mn}] \leq [\text{Ni}] \times 11.4$ の関係式を満たすMg、Ni、Mn成分を含有させれば、耐穴あき性だけでなく、プレス成形性についても向上させることができる。

【0050】以下、リン酸亜鉛系皮膜中の成分組成を上記範囲に限定するに至るまでの経緯を説明する。自動車車体の製造工程では、プレス加工後に溶接等で組み上げられたボディを化成処理し、さらに電着塗装、スプレー塗装するのが一般的であるが、腐食によって穴あきに至りやすい箇所では、スプレー塗装が十分に乘らず、この塗装による防食作用は期待できないことから、電着塗装後の耐穴あき性が特に重要となる。

【0051】化成処理と上記各塗装を順次行なった亜鉛めっき鋼板を腐食環境下に曝すと、腐食環境中の水分によって化成処理皮膜が復水（吸着水あるいは結合水を持つようになる）して、塗膜膨れを生じやすくなり、その結果、腐食進行が速くなる傾向がある。

【0052】このため、自動車用の亜鉛めっき鋼板では、その化成処理（リン酸亜鉛）皮膜中にNiやMnを含有させることで、この復水を防ぎ、電着塗装後の耐食性を改善することが一般に行われている。

【0053】また、リン酸亜鉛皮膜中にMgを含有させると、耐食性が向上することも知られている。

【0054】発明者らは、リン酸亜鉛皮膜中にMgとNi、Mnとを含有させることができれば、Mgの耐食性向上効果と、Ni及びMnの塗膜膨れ防止効果の双方の相乗効果によって、電着塗装後の耐食性、特に耐穴あき性を向上できると考えて鋭意検討を行った。

【0055】その結果、リン酸亜鉛皮膜中に所定量以上のMgを含有させると、適正量のNi、Mnを前記皮膜中に含有させることができず、反対に、リン酸亜鉛皮膜中に所定量以上のNi、Mnを含有させると、適正量のMgを前記皮膜中に含有させることができず、十分な耐穴あき性が得られないことが分かった。

【0056】そこで、発明者らは、リン酸亜鉛皮膜中のMgとNi、Mnとの双方を適正に含有させるための検討をさらに進めた結果、Mgを0.5~10.0質量%の範囲に限定すれば、耐食性の向上が図れると共に、塗膜膨れ防止効果



が発揮できる量のNiとMnを含有させることが可能となり、加えて、NiとMnの含有量の適正化を図ることによって、特に電着塗装後の耐穴あき性が向上することを見出した。

【0057】即ち、リン酸亜鉛系皮膜中のMg含有量を0.5～10.0質量%の範囲に限定したのは、Mg含有量が上記範囲よりも少ないと、耐穴あき性が十分に得られず、一方、上記範囲よりも多いと、Ni及びMnを塗膜膨れ防止効果が発揮できる程度の量を含有させることができないため、腐食環境下での塗膜膨れが大きくなって耐穴あき性が不十分となるからである。

【0058】加えて、りん酸亜鉛皮膜中のMg含有量を2.0～7.0質量%の範囲に限定すれば、りん酸亜鉛結晶が粒状でかつその結晶の大きさが2.5 μm未満と細くなる結果、プレス成形性が飛躍的に向上する。その理由は定かではないが、りん酸亜鉛結晶が粒状でかつ細かいとプレス加工時の金型との接触において摺動摩擦抵抗が小さくなるためと考えられる。

【0059】尚、前記Mg含有量が2.0質量%未満だと、りん酸亜鉛結晶が鱗片状となり(図2(a),(b)参照)かつその結晶の大きさが2.5 μm以上となって、プレス成形性の向上効果が顕著ではなくなるからであり、また、前記Mg含有量が7.0質量%を超えると、りん酸亜鉛結晶自体が脆くなり、プレス成形性の向上効果が顕著ではなくなるからである。

【0060】図1は、りん酸亜鉛皮膜中のMg含有量の異なる種々の亜鉛めっき鋼板を試作し、これらの亜鉛めっき鋼板について、100 mmのブランク径に打ち抜き、ポンチ径：50mmφ、ダイス径：52mmφ、しわ押さえ圧：1トン(9806N)及びポンチスピード：120 mm/分の条件下でプレス加工試験を行い、プレス成形性を評価したときの結果であり、縦軸がプレス加工時のポンチ荷重(t)であり、横軸がりん酸亜鉛皮膜中のMg含有量(質量%)であり、前記ポンチ荷重が小さいほど、プレス成形性に優れていることを意味する。

【0061】また、図2は、りん酸亜鉛皮膜中のMg含有量が異なる4種類の亜鉛めっき鋼板のりん酸亜鉛皮膜表面のSEMのイメージ画像を示したものである。

【0062】図1及び図2から、前記Mg含有量を2.0～7.0質量%の範囲に限定すれば、りん酸亜鉛結晶が粒状かつその結晶の大きさが2.5 μm未満と細くなるとともに、プレス成形性が格段に向上していることがわかる。

【0063】尚、ここでいう粒状とは、SEMのイメージ画像で観察される、1個の結晶を、図4の様に表した時に、短辺c/長辺aの比が0.2を超えるものを意味する。

【0064】よって、プレス成形性をさらに向上させる必要がある場合には、前記Mg含有量を2.0～7.0質量%の範囲にすることが好ましい。

【0065】また、図3に示すようにNi含有量を0.1～2.0質量%の範囲、Mn含有量を0.5～8.0質量%の範囲、かつ、 $[\text{Ni}] \times 7.6 - 10.9 \leq [\text{Mn}] \leq [\text{Ni}] \times 11.4$ の関係式を満足すること、即ち、NiとMnの含有量を図3に示す適正範囲に限定したのは、リン酸亜鉛系皮膜中のNi含有量が0.1質量%未満、及びMn含有量が0.5質量%未満であると、腐食環境下での塗膜膨れが大きくなって耐穴あき性が十分に得られないからであり、一方、Ni含有量が2.0質量%超え、及びMn含有量が8.0質量%超えであると、リン酸亜鉛皮膜中にMgを上述した適正含有範囲の下限値である0.5質量%以上含有させることが極めて困難になり、結局、耐穴あき性が十分に得られないからである。

【0066】さらに、Mn質量%が $\{[\text{Ni}] \times 7.6 - 10.9\}$ 未満だと、腐食環境下での塗膜膨れが大きくなって耐穴あき性が不十分であり、一方、Mn質量%が $\{[\text{Ni}] \times 11.4\}$ よりも大きいと、リン酸亜鉛皮膜中にMgを0.5質量%以上含有させることが極めて困難になり、結局、耐穴あき性が十分に得られないからである。

【0067】また、Mg含有量を2.0～7.0質量%に限定するとともに、Ni及びMnの含有量の上記適正範囲を図3の斜線範囲内であってかつ横線範囲内に制限すること、即ち、りん酸亜鉛皮膜中のNi含有量を0.1～1.4質量%、Mn含有量を0.5～5.0質量%とし、かつMnとNiの含有量が $[\text{Mn}] \leq [\text{Ni}] \times 11.4$ を満足する範囲内に限定すれば、耐穴あき性の向上に加えてプレス成形性も向上させることができる。

【0068】この場合、りん酸亜鉛皮膜中のNi含有量が0.1質量%未満であるか、あるいはMn含有量が0.5質量%未満であると、腐食環境下での塗膜膨れが大きくなって耐穴あき性が十分に得られないからであり、一方、Ni含有量が1.4質量%超えか、あるいはMn含有量が5.0質量%超えだと、りん酸亜鉛皮膜中にMgを2.0質量%以上含有させるにくくなるとともに、りん酸亜鉛結晶が鱗片状でかつその結晶の大きさが細かくならずに2.5 μm以上のままであるため、プレス成形性の向上効果が得られなくなるからである。

【0069】加えて、リン酸亜鉛系皮膜の付着量は、0.5～3.0 g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。前記付着量が0.5 g/m<sup>2</sup>未満だと、電着塗装後の耐穴あき性とプレス成形性の向上効果が不十分であり、また、上層に形成するMgとオルトリン酸エステル化合物を含有する皮膜との密着性が得られず、自動車用化成処理工程でMgとオルトリン酸エステル化合物を含有する皮膜が溶解するおそれがあるからである。一方、前記付着量が3.0 g/m<sup>2</sup>よりも多いと、耐穴あき性は十分であるが、皮膜形成に長時間を要しコストがかさむだけでなく、表面の摩擦抵抗が大きくなりプレス成形性が劣化する。尚、電着塗装後の耐穴あき性とプレス成形性の点からすると、

リン酸亜鉛系皮膜の付着量は、0.5～2.0 g/m<sup>2</sup>の範

## 11

囲であることがより好適である。

【0070】また、オルトリン酸エステル化合物を含有する特殊皮膜中にMgを含有させることによって、耐穴あき性の更なる向上を図ることができる。前記特殊皮膜は、片面当たりの付着量が、Mgを含有しない場合には、 $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、また、Mgを含有する場合には、Mg換算で $0.01 \sim 0.50 \text{ g/m}^2$ 、全皮膜の付着量が $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0071】Mgを含有する特殊皮膜の上記付着量の限定理由は、Mg換算で $0.01 \text{ g/m}^2$ 未満だと、無塗装での耐穴あき性の向上効果が十分に得られない場合があるからであり、一方、Mg換算で $0.50 \text{ g/m}^2$ よりも多くしても、必要以上のMg等の使用によるコストの増加を招くだけであって、それ以上の無塗装での耐穴あき性の向上効果は期待できなくなるおそれがあるからである。また、全皮膜の付着量が $0.1 \text{ g/m}^2$ 未満だと、オルトリン酸による架橋が十分でなく、自動車製造ラインの化成処理工程でMgの脱落が進行する傾向があり、一方、 $2.0 \text{ g/m}^2$ を超えても架橋によるMg脱落の防止効果がそれ以上期待できず、コスト高になる傾向があるからである。

【0072】また、Mgを含有しない特殊皮膜の上記付着量の限定理由は、皮膜中に2価の金属イオン(Mg)を有しないので、下層のリン酸亜鉛系皮膜中の金属(Mg, Ni, Mn, Zn)イオンとのみキレート化するだけでよく、少ない付着量でもリン酸亜鉛系皮膜中の金属イオンの溶出を抑止できる充分な性能が発揮できるため、 $0.01 \text{ g/m}^2$ 以上で充分である。また、上限の限定理由は、Mgを含有した場合と同じく、コスト高になるためである。

【0073】次に、この発明に従う表面処理鋼板の製造方法について説明する。まず、鋼板表面上に亜鉛めっき皮膜を形成する。上記亜鉛めっき皮膜は、公知の電気めっき法又は溶融めっき法によって形成すればよい。

【0074】尚、各めっき法によって形成した亜鉛めっき皮膜は、その皮膜中にSn、Ni、Fe、Al等の不可避的不純物が混入するのが一般的であるため、この発明では、これらの不純物を不可避的に混入した亜鉛めっき皮膜も対象とする。この場合、亜鉛めっき皮膜中の上記不可避的不純物の各含有量は1質量%以下であることが好ましい。

【0075】上記亜鉛めっき皮膜を形成した後、Mgを含有するリン酸亜鉛系処理液を用いてリン酸亜鉛系処理を施して、亜鉛めっき皮膜上にリン酸亜鉛系皮膜を形成する。

【0076】リン酸亜鉛系皮膜の形成は、例えば表1に示すリン酸亜鉛系処理条件にて処理液中に浸漬処理あるいは処理液をスプレー処理する。このリン酸亜鉛系処理の前には、表面調整を行うことが好ましい。

【0077】そして、上記リン酸亜鉛系皮膜を形成した後、この皮膜上にさらにオルトリン酸エステル化合物を含有する特殊皮膜を形成する。

## 12

【0078】前記特殊皮膜の形成は、オルトリン酸エステル化合物を含有する水溶液を塗布し乾燥することによって行う。これによって、下層のMg含有リン酸亜鉛系皮膜との架橋や、オルトリン酸エステル化合物の架橋を形成する。

【0079】また、前記水溶液中におけるオルトリン酸エステルの供給源は、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、ヘキソースーリン酸、ポリリン酸エステル、フィチン酸及びイノシンーリン酸の1種又は2種以上であることが好ましい。特に、オルトリン酸エステルの供給源としてフィチン酸を用いた場合には、1分子中のオルトリン酸イオンの比率が高いため、形成した皮膜の架橋性が非常に優れているため、化成処理工程での脱落が極めて少なく、無塗装部の耐穴あき性が格段に向上する。

【0080】前記水溶液の塗布は、浸漬、スプレー処理、ロールコート、バーコート等の一般的な塗布方法によって行えばよい。

【0081】加えて、乾燥温度は、鋼板温度が $50 \sim 250$ ℃となる条件で行うことが好ましい。尚、この温度は、水溶液塗布後の加熱により、所定温度に昇温し乾燥してもよく、あらかじめ、鋼板を所定温度に加熱昇温した後、水溶液を塗布してもよい。

【0082】さらに、前記特殊皮膜中にMgを含有させる場合には、前記水溶液中にさらにMgイオンを含有させることが好ましい。

【0083】尚、前記水溶液中における、Mgイオンの濃度は $2 \sim 30 \text{ g/L}$ であることが好ましく、オルトリン酸エステル化合物の濃度は $5 \sim 500 \text{ g/L}$ であることが好ましい。

【0084】即ち、前記水溶液中におけるMgイオン濃度が $2 \text{ g/L}$ 未満だと、Mg付着量が少なく耐穴あき性が十分に得られない場合があるからであり、一方、Mgイオン濃度が $30 \text{ g/L}$ を超えたと、Mg付着量が多すぎるばかりでなく、水溶液中に沈殿が生じやすくなるからである。また、オルトリン酸エステル化合物の濃度が $5 \text{ g/L}$ 未満だと、皮膜の架橋が不十分で、耐アルカリ性と耐酸性に劣るため、自動車製造ラインの化成処理工程で皮膜が脱落してしまうおそれがあるからであり、一方、オルトリン酸エステル化合物の濃度を $500 \text{ g/L}$ より多くしてもそれ以上の皮膜架橋効果は得られないばかりでなく、コスト高になるからである。

【0085】前記水溶液中のMgイオンの供給源は、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム及びリン酸三マグネシウムの1種又は2種以上とすることが好ましい。

【0086】以上のことから、この発明では、上記構成を採用することとし、これによって、耐食性向上に効果のあるMgを含有するリン酸亜鉛系皮膜が自動車製造ラ

インの化成処理工程でも脱落することがなく、無塗装及び電着塗装後の耐穴あき性、化成処理性及びプレス成形性に優れた表面処理銅板が得られる。

【0087】尚、上述したところは、この発明の実施形態の一例を示したにすぎず、請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

【0088】

【実施例】次に、この発明の実施例について説明する。冷延銅板に、表2に示すめっき法及び付着量で亜鉛めっき皮膜を形成し、この皮膜の表面に、表1に示すMg, Ni, Mnを種々の濃度で含有するりん酸亜鉛系処理液によってりん酸亜鉛系皮膜を形成した。尚、りん酸亜鉛系処理の前には必要に応じて脱油処理を行った後、通常の表面調整処理を行った。その後、このりん酸亜鉛系皮膜の表面に、バーコーター塗装法にて、オルトリン酸エステル化合物を含有させるとともに、必要に応じてMgイオンを含有させた水溶液を塗布し、電気炉で最高到達板温が150℃になるように乾燥させることによって、前記特殊皮膜\*

\*を形成した。尚、前記特殊皮膜の形成条件等については表3に示す。かくして得られた表面処理銅板は、以下に示す各種試験を行い、諸特性を評価した。

【0089】

【表1】

りん酸亜鉛系処理液条件

$PO_4^{3-}$	5~30 g/L
$Zn^{2+}$	0.5~3.0 g/L
$Ni^{2+}$	0.1~10.0 g/L
$Mn^{2+}$	0.3~10.0 g/L
$Mg^{2+}$	3~60 g/L
$NO_3^-$	1~150 g/L
全フッ素	0.1~0.8 g/L
処理温度	40~60 ℃

【0090】

【表2】

	製造法*	りん酸亜鉛系皮膜								りん酸亜鉛系皮膜	
		付着量 (g/m <sup>2</sup> )	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	Ni (mass %)	(Ni × 7.6) -10.9	Mn (mass %)	Ni × 11.4	Mg (mass %)		形状	大きさ (μm)
実施例1	a	13	1.5	0.8	-4.82	8.2	9.12	3.5		粒状	1.3
実施例2	a	30	2.0	1.2	-1.78	3.8	13.68	3.8		粒状	1.3
実施例3	b	45	1.8	1.9	3.54	7.9	21.66	0.6		鱗片状	2.8
実施例4	b	58	3.2	0.6	-8.34	6.8	6.84	2.7		粒状	2.2
実施例5	a	20	0.5	0.7	-6.68	3.1	7.98	9.5		粒状	1.1
実施例6	b	45	2.9	1.0	-3.30	4.5	11.40	4.6		粒状	1.2
実施例7	a	23	0.7	0.6	-6.34	4.0	6.84	0.6		鱗片状	2.9
実施例8	b	45	2.8	1.8	2.78	5.0	20.52	5.5		粒状	1.2
実施例9	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	3.8		粒状	1.3
実施例10	b	58	1.2	2.0	4.30	5.0	22.80	2.7		粒状	2.2
実施例11	a	30	1.5	0.05	-10.52	8.5	0.57	3.8		粒状	1.3
実施例12	b	58	2.2	1.0	-3.30	1.0	11.40	5.5		粒状	1.2
実施例13	a	30	2.0	0	-10.90	8.2	0	0.2		鱗片状	3.1
実施例14	a	30	1.0	0.2	-8.62	1.0	3.42	2.0		粒状	2.4
実施例15	a	23	1.5	0.8	-4.82	8.2	9.12	3.5		粒状	1.3
実施例16	a	30	2.0	1.2	-1.78	3.8	13.68	3.8		粒状	1.3
実施例17	b	45	1.8	1.9	3.54	7.9	21.66	0.6		鱗片状	2.8
実施例18	b	58	3.2	0.12	-9.99	1.2	6.84	2.7		粒状	2.2
実施例19	a	20	0.5	0.7	-6.68	3.1	7.98	9.5		粒状	1.1
実施例20	b	45	2.9	1.0	-3.30	4.5	11.40	4.6		粒状	1.2
実施例21	a	23	0.7	0.12	-9.99	0.6	6.84	0.6		鱗片状	2.9
実施例22	b	45	2.8	1.8	2.78	5.0	20.52	5.5		粒状	1.2
実施例23	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	3.8		粒状	1.3
実施例24	b	58	1.2	2.0	4.30	5.0	22.80	2.7		粒状	2.2
実施例25	a	30	1.5	0.4	-7.86	8.5	4.66	3.8		粒状	1.3
実施例26	b	58	2.2	1.0	-3.30	1.0	11.40	5.5		粒状	1.2
実施例27	a	30	2.0	0	-10.90	8.2	0	0.2		鱗片状	3.1
実施例28	a	30	1.0	0.2	-8.62	1.0	3.42	2.0		粒状	2.4
実施例29	a	35	1.0	0	-10.90	0	0	4.8		粒状	1.2
比較例1	b	45	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.12	0		鱗片状	2.9
比較例2	b	45	1.8	1.7	2.02	1.9	19.38	0		鱗片状	3.8
比較例3	c	45			無し						
比較例4	a	30			無し						
比較例5	b	58			無し						
比較例6	a	30			無し						
比較例7	b	58	2.2	0.8	-8.34	6.8	6.84	2.7		粒状	2.2
比較例8	b	45	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.12	0		鱗片状	2.9
比較例9	b	45	1.8	1.7	2.02	1.9	19.38	0		鱗片状	3.8
比較例10	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	2.0		粒状	2.3

\* 製造法 a: 電気亜鉛めっき法、b: 溶融亜鉛めっき法、c: 合金化溶融亜鉛めっき法

【0091】

※50※【表3】



特殊皮革膜				性能		加工成型性				
基材の種類の	塩イオン (g/l)	イオノゲン化合物の供給量の種類	アルトリン機 (g/l)	融有方法	その他	皮膜付着量 (g/m <sup>2</sup> )	耐穴あき性	無油質	化成処理前後における比重 (%)	プレス成型性
—	—	1	0.1	0-3-7	—	—	0.005	0.12	△	32165
—	—	2	50	0-42-7	—	—	0.21	0.10	△	31185
—	—	2	50	0-42-7	NaOH添加によりpH3.0に調整	—	0.21	0.15	△	34127
—	—	2	100	47L-	NaOH添加によりpH3.0に調整	—	0.51	0.18	△	32460
—	—	2	10	57L-	Mg(OH) <sub>2</sub> 添加によりpH2.0に調整	—	0.15	0.05	△	31571
—	—	2	0.1	47L-	—	—	0.21	0.10	△	30860
—	—	1	1	47L-	—	—	0.12	0.18	△	33538
—	—	2	5	47L-	—	—	0.11	0.06	△	30989
—	—	2 + 5	5	0-42-7	—	—	0.05	0.05	△	31871
—	—	1 + 3	1	0-42-7	—	—	0.08	0.10	△	32166
—	—	2	1	0-3-7	—	—	0.28	0.40	△	31185
—	—	2	1	0-3-7	—	—	0.31	0.42	△	31871
—	—	3	300	0-3-7	—	—	2.00	0.40	△	34421
—	—	4	80	0-3-7	—	—	1.50	0.31	△	31656
A	1	1	1	0-3-7	—	0.01	0.01	0.12	△	31577
B	15	2	400	0-3-7	—	0.17	1.20	0.10	△	31281
C	3	3	50	0-3-7	—	0.11	0.15	0.15	△	34519
D	3	4	30	0-3-7	—	0.06	0.20	0.18	△	31185
E	28	5	100	0-42-7	—	0.40	0.35	0.05	△	31865
D	18	2	30	0-42-7	—	0.22	0.21	0.10	△	32460
B + D	31 + 0.5	1	50	0-42-7	—	0.10	0.21	0.18	△	32166
B + C	13 + 0.2	2	40	0-42-7	—	0.02	0.15	0.06	△	34373
B	10	2 + 5	20420	0-3-7	—	0.02	0.08	0.05	△	30597
C	15	1 + 3	3015	0-3-7	—	0.30	0.28	0.10	△	31872
D	3	4	100	0-3-7	—	0.06	0.42	0.40	△	31165
D	7	2	80	47L-	—	0.20	1.04	0.42	△	30851
D	12	5	30	17L-	—	0.33	0.69	0.44	△	35500
A	23	1	150	47L-	—	0.32	1.29	0.31	△	33343
C	10	2	50	47L-	—	0.38	0.31	0.40	△	37165
—	—	5	50	0-3-7	—	—	0.48	0.58	△	35198
—	—	2	0.5	0-3-7	—	—	0.01	0.53	△	34417
—	—	2	0.5	0-3-7	—	—	0.01	0.68	△	31609
—	—	2	0.5	0-3-7	—	—	0.01	0.68	△	36873
—	—	2	10	0-42-7	—	—	0.25	0.52	△	36088
—	—	2	10	0-42-7	—	—	0.25	0.52	△	36873
—	—	2	100	0-3-7	—	0.48	0.11	0.55	△	34519
C	28	5	100	0-3-7	—	0.02	-0.01	0.63	△	34617
D	5	2	10	0-3-7	—	0.02	-0.01	0.63	△	35088
—	—	2	0.5	0-3-7	—	—	0.01	0.12	△	32361

2. 脂肪酸エステル化合物の供給源 1: イノシン-5'-リン酸, 2: フィチン酸, 3: リン酸トリフェニル, 4: ヘキソース-リン酸, 5: リン酸トリクレシル

【0092】〔耐穴あき性（無塗装耐食性）〕各表面処理鋼板は、自動車車体製造工程に準じて、通常のアルカリ脱脂、次いで表面調整を行ったのち、りん酸塩処理液SD2500（日本ペイント（株）社製）に2分間浸漬することによって化成処理を行った。次いで、試料を165℃×25分間で空焼きした後、下記に示すサイクルを1日1回、10日間繰返し行って、10日後の赤錆発生面積率を調査した。調査結果については、赤錆発生面積率10%未満を「◎」、赤錆発生面積率10%以上50%未満を

\* 「○」、赤錆発生面積率50%以上100 %未満を「△」、及び赤錆発生面積率100 %を「×」として評価した。

【0093】記

塩水噴霧 (35℃, 6h) → 乾燥 (50℃, 3h) → 湿潤 (50℃, 14h) → 放置 (35℃, 1h)

【0094】〔耐穴あき性（電着塗装後耐食性）〕各表面処理鋼板は、自動車車体製造工程に準じて、通常のアルカリ脱脂、次いで表面調整を行ったのち、りん酸塩処理液SD2500（日本ペイント（株）社製）に2分間浸漬す

ることによって化成処理を行った。次いで、日本ペイント(株)社製のV-20電着塗料(浴温:28~30℃)を用いて電着電圧250 Vで電着塗装を施し、165℃で20分間焼き付けし電着塗膜(膜厚:10μm)を形成した。電着塗装後のサンプルは、ナイフによるクロスカットを入れた後、下記に示す複合サイクル腐食試験を1日1回、100日間にわたって繰り返し行い、最大腐食深さを測定することによって、電着塗装後の耐穴あき性を評価した。

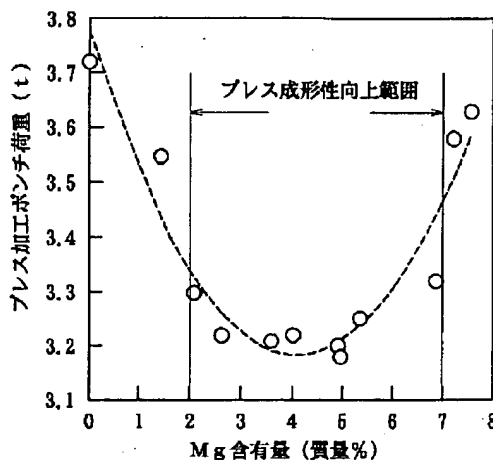
#### 【0095】記

塩水噴霧(35℃, 6h)→乾燥(50℃, 3h)→湿潤(50℃, 14h)→放置(35℃, 1h)

【0096】〔化成処理工程でのMg固定率〕上記と同様の化成処理を行った前後のMg量を蛍光X線にて測定し、化成処理前のMg量に対する化成処理後のMg量の割合(%)をMg固定率とし、Mg固定率が80%以上の場合を「○」、50%以上80%未満の場合を「△」、50%未満の場合を「×」として評価した。

【0097】〔プレス成形性〕上記各表面処理鋼板を100mmのブランク径に打ち抜き、ポンチ径50mmφ、ダイス径52mmφ、しわ押さえ圧1t(9806N)、ポンチスピード120mm/分で円筒プレス加工を行い、加工面(円筒側面)の損傷程度を目視判定し、プレス成形性を「○」、「△」及び「×」の3段階で評価した。尚、「○」は皮膜面の損傷面積が5%未満である場合、「△」は皮膜の損傷面積が5%以上30%未満である場合、「×」は皮膜の損傷面積が30%以上である場合である。尚、ポンチ荷重は、小さいほどプレス成形性が良好であることを意味し、この発明では、ポンチ荷重が3.4 t(33342 N)以

【図1】



下の場合をプレス成形性が特に優れているとした。

【0098】表3の評価結果から明らかなように、この発明の表面処理鋼板は、比較材に比べて、化成処理工程での皮膜の脱落が少なく、無塗装及び電着塗装後の耐穴あき性が優れており、加えて、化成処理性(化成処理前後におけるMg固定率)及びプレス成形性についても良好であることが分かる。

#### 【0099】

【発明の効果】この発明によって、主に自動車車体用鋼板として供される表面処理鋼板であって、自動車製造ラインの化成処理工程で皮膜が脱落することなく、優れた無塗装及び電着塗装後の耐穴あき性、化成処理性並びにプレス成形性を有する表面処理鋼板を提供することが可能になった。

#### 【図面の簡単な説明】

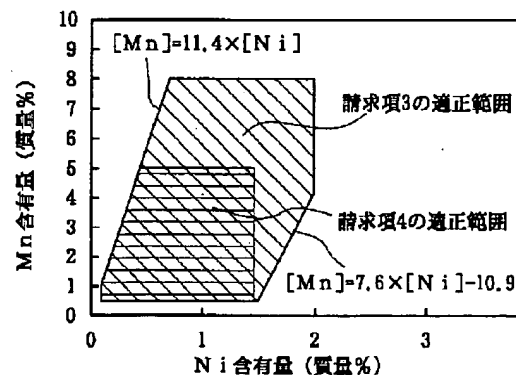
【図1】りん酸亜鉛系皮膜中のMg含有量が異なる種々の鋼板についてプレス加工試験を行い、このときのポンチ荷重を、りん酸亜鉛系皮膜中のMg含有量に対してプロットした図である。

【図2】(a)~(d)はそれぞれ、りん酸亜鉛系皮膜中のMg、Ni及びMnの含有量が異なる4種類の亜鉛めっき鋼板のりん酸亜鉛系皮膜表面をSEMで観察したときのイメージ画像である。

【図3】この発明の亜鉛めっき鋼板上に形成するりん酸亜鉛系皮膜中のMnとNiの含有量の適正範囲を説明するための図である。

【図4】この発明の亜鉛めっき鋼板上に形成する粒状のりん酸亜鉛結晶を説明するための図である。

【図3】



【図2】

【図4】



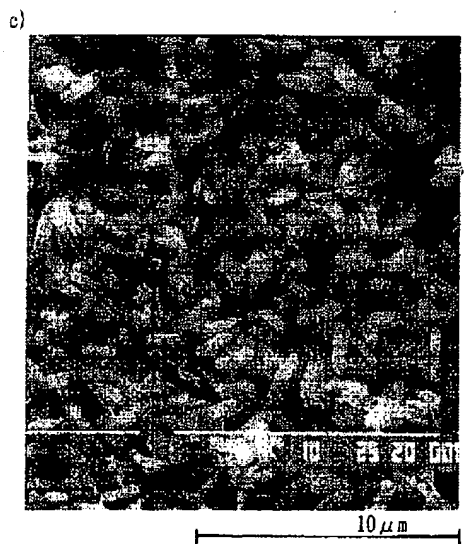
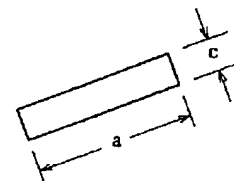
Mg含有量：0 質量%

Ni含有量：1.3質量%、Mn含有量：1.9質量%



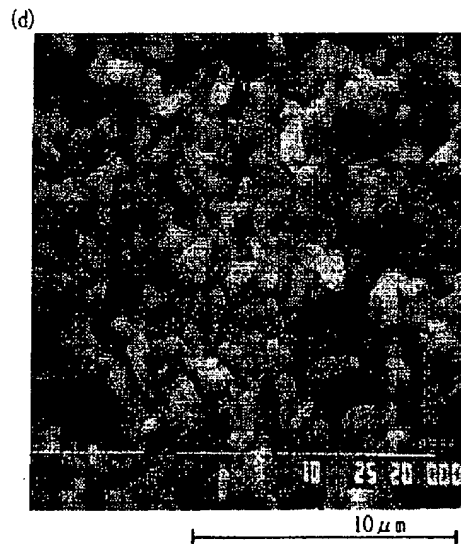
Mg含有量：1.1質量%

Ni含有量：1.3質量%、Mn含有量：1.6質量%



Mg含有量：2.1質量%

Ni含有量：0.7質量%、Mn含有量：1.3質量%



Mg含有量：4.0質量%

Ni含有量：0.3質量%、Mn含有量：1.0質量%

フロントページの続き

(72)発明者 望月 一雄  
 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
 鉄株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA12 AA13 AA22  
BA01 BA04 BA11 BA12 BB07  
BB08 BB09 CA16 CA23 CA28  
CA32 CA36 CA37 EB05  
4K044 AA02 AB02 BA10 BA17 BA21  
BB04 BC02 BC04 BC05 CA11  
CA16 CA18 CA53

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**